

**Untersuchungen zum**  
**Decamethylcyclopentadienylphosphocenium-Kation**  
**Synthese, Struktur, Reaktivität**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin

**Ulla Schneider**

aus

Kaiserslautern

Bonn 2004

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Referent: Prof. Dr. E. Niecke
2. Referent: Prof. Dr. R. Glaum

Tag der Promotion:

## Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
Ar	aromatischer Substituent
a.u.	atom units
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium (1,6 M in Hexan)
<i>t</i> BuLi	<i>tert.</i> -Butyllithium
Cp	Cyclopentadienyl-
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-
Cp <sup>x</sup>	2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienyl-
Cp <sup>`</sup>	1-Ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-
Cp <sup>#</sup>	allg. für substituiertes Cyclopentadienyl-
d	Dublett
DMAP	Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
δ	chemische Verschiebung
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
h	Stunde
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Hertz
<sup>n</sup> J <sub>AB</sub>	Kopplungskonstante
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multiplett
M <sup>+</sup>	Molekülion
Me	Methyl
Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
m/z	Quotient aus der Molekülmasse eines Ions und seiner Ladung
μ-Cp	verbrückendes Cp
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
ppm	Parts Per Million

t	Triplett
Tab	Tabelle
TAS	Trisdimethylaminosulfonium
THF	Tetrahydrofuran
Tms	Trimethylsilyl

<b>Vorwort .....</b>	<b>5</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Der Cyclopentadienyl-Ligand .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2 Sandwichverbindungen .....</b>	<b>8</b>
1.2.1 Der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (Cp*).....	9
1.2.2 Bindungssituation der Cp-Liganden .....	10
1.2.3 Sandwichstrukturen und -varietäten .....	11
1.2.4 Bindungsverhältnisse.....	14
Konzept der ionischen Bindung .....	14
Konzept der kovalenten Bindung .....	17
Grenzfälle zwischen ionischer und kovalenter Bindung.....	24
1.2.5 Strukturinformationen aus NMR-Daten .....	25
1.2.6 Unerwartete Sandwichstrukturen .....	27
1.2.7 Geometrische Zwänge .....	27
1.2.8 Strukturbestimmende Eigenschaften der organischen Liganden.....	30
1.2.9 Einfluß von polaren Lösungsmitteln oder Donor-Molekülen .....	32
1.2.10 Reaktivität von Cyclopentadienyl-Komplexen .....	34
<b>2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation.....</b>	<b>37</b>
<b>2.1 Metallocene des p-Blocks.....</b>	<b>37</b>
2.1.1 Einleitung.....	37
2.1.2 Metallocene der Gruppe 13, 14 und 15 .....	37
<b>Gruppe 13.....</b>	<b>37</b>
<b>Gruppe 14.....</b>	<b>38</b>
<b>Gruppe 15.....</b>	<b>41</b>
<b>Gruppe 16.....</b>	<b>42</b>
2.1.3 Quantenchemische Berechnungen am Cp <sub>2</sub> P <sup>+</sup> -Kation.....	44
2.1.4 Ergebnisse vorangegangener Untersuchungen zur Darstellung des Cp* <sub>2</sub> P <sup>+</sup> ....	46
<b>2.2 Strategien zur Gewinnung von Einkristallen .....</b>	<b>48</b>
2.2.1 Lösungsmittelvariationen .....	48
2.2.2 Schwach koordinierende Anionen.....	50
<b>2.2.2.1 Reaktionen mit klassischen Anionen.....</b>	<b>51</b>
Umsetzung von Cp* <sub>2</sub> PF mit BF <sub>3</sub> .....	51

Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit $\text{AgCOOCF}_3$ , $\text{AgAsF}_6$ , $\text{AgSbF}_6$ und $\text{AgPF}_6$ .....	52
Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit $\text{SbCl}_5$ .....	53
Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit $\text{NaBPh}_4$ .....	54
2.2.2.2 Reaktionen mit „nicht-klassischen“ Anionen .....	55
Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit $\text{LiAl}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4$ .....	55
Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit $\text{LiAl}[\text{O}(\text{C}(\text{CF}_3)_3)]_4$ .....	59
NMR-Spektroskopische Untersuchungen .....	64
Röntgenpulveranalyse .....	67
Thermische Analyse .....	68
Theoretische Berechnungen .....	69
Massenspektrometrische Untersuchung .....	81
3 Substitutionsmustervariationen am Cp-Liganden .....	89
3.1 Einführung .....	89
3.2 Darstellung neuer Liganden .....	90
3.3 Darstellung von Chlor-Cp-Ligand-phosphanen .....	91
3.3.1 Darstellung des Chlor-bis(1-ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)- und des Chlor-bis(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)phosphans .....	91
3.3.2 Darstellung des Chlor(1-ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)- (1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)phosphans .....	92
3.3.3 Darstellung des Dichlor-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-phosphans .....	92
3.3.4 NMR-Daten der dargestellten Phosphane .....	93
3.4 Umsetzungen der $\text{Cp}^x$ -substituierten Phosphane .....	94
3.5 Der $\text{Cp}^x$ -Ligand .....	95
3.5.1 Phosphafulvene .....	95
3.5.2 Versuche zur Darstellung von 1-Phosphafulvenen .....	97
3.5.3 Quantenchemische Rechnungen am Chlor-1-phosphafulven-System .....	101
3.5.4 Darstellung von gemischten Chlor- $\text{Cp}^x$ -Phosphanen .....	103
Derivatisierung der $\text{Cp}^x\text{RPCl}$ -Phosphane .....	103
3.5.5 Syntheseweg zu neuartigen Käfigmolekülen .....	105
4 Weitere Derivatisierungsexperimente .....	109
4.1 Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit Diazo(trimethylsilyl)methan .....	109
4.2 Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit Natriumphosphid .....	115

4.3	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit Trimethylsilylethynyl-Lithium.....	117
4.4	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit Lithiumazid.....	119
4.5	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PH}$ mit Bortrifluoretherat .....	123
5	<i>Zusammenfassung</i> .....	124
6	<i>Methoden und Experimente</i> .....	130
6.1	<b>Methoden</b> .....	130
6.1.1	Einleitung.....	130
6.1.2	Röntgenpulvermethoden.....	130
	<b>Die Guiniermethode</b> .....	130
	<b>Imageplate Technik</b> .....	131
	<b>Simulation und Auswertung von Röntgenpulverdiffraktogrammen</b> .....	132
6.1.3	Thermische Analyse .....	133
	<b>Differential Scanning Calorimetry</b> .....	133
6.1.4	Massenspektrometrische Untersuchung .....	134
	<b>Electrospray Ionisation</b> .....	134
6.1.5	Weitere analytische Untersuchungen .....	135
	<b>Kernresonanzspektren</b> .....	135
	<b>Massenspektren</b> .....	135
	<b>Röntgenstrukturanalysen</b> .....	135
6.2	<b>Experimentelles</b> .....	136
6.2.1	Arbeitsbedingungen.....	136
6.2.2	Chemikalien.....	136
6.2.3	Experimentelle Arbeiten.....	137
	<b>Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von <math>\text{Cp}^*_2\text{PCl}</math> mit Silbersalzen:</b> .....	137
	<b>Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen zu</b>	
	<b>Bis(Cyclopentadienyl)phosphanen:</b> .....	147
	<b>Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von <math>\text{Cp}^*_2\text{PCl}</math> und <math>\text{Cp}^*\text{Cp}^*_2\text{PCl}</math> mit</b>	
	<b><math>\text{GaCl}_3</math>:</b> .....	149
7	<i>Kristallographischer Anhang</i> .....	163
8	<i>Literatur</i> .....	196





## Vorwort

Im Jahre 1951 schlug der britische Chemiker *Geoffrey Wilkinson* für das Bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)-eisen(II) eine „Sandwichstruktur“ vor und entwickelte daraus das Konzept der *Metallocen*<sup>[1]</sup>-Chemie. Für diese Pionierarbeit erhielt er 1973 gemeinsam mit seinem deutschen Kollegen Ernst Otto Fischer den Nobelpreis für Chemie.

Trotz der großen Zahl der seit dieser Zeit synthetisierten Cyclopentadienyl-Komplexe und ihrer in weiten Teilen gut charakterisierten Struktur motive, Bindungsverhältnisse und Reaktionstypen, ist diese interessante Stoffklasse auch heute noch Gegenstand rezenter Grundlagenforschung. Über die Grundlagenforschung hinaus haben sich für Cyclopentadienyl-Komplexe in ersten Ansätzen auch verschiedenartige anwendungsbezogene Aspekte ergeben. Für die Materialwissenschaften sind beispielsweise flüchtige Verbindungen der schwereren Alkalimetalle als Precursor-Moleküle im MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition)-Prozeß von Interesse<sup>[2]</sup>. Für die Katalyseforschung ist die Eignung des kationischen Komplexes  $[(H_5C_5)_2Al]^+$  als Co-Katalysator in der Olefinpolymerisation<sup>[3]</sup> von Bedeutung. Auch für die supramolekulare Chemie ergeben sich Anregungen, da in vielen Verbindungen schwache intermolekulare Wechselwirkungen strukturbestimmend sind. Auf diesen Gebieten kann man mit interessanten Weiterentwicklungen rechnen. Letztendlich stehen eine Vielzahl von  $\pi$ -Liganden zur Verfügung, die zu Cyclopentadienyl-Liganden isoelektronisch und isolobal sind. Die theoretischen Grundlagen, auf welche in dieser Arbeit ausführlich eingegangen wird, sollten sich somit auch auf andere Stoffklassen übertragen lassen.

Zukünftige präparative Arbeiten dürften sich vorzugsweise auf elementspezifische Anwendungen konzentrieren und damit zur grundlegenden Erweiterung der stofflichen Basis beitragen. Im Zuge dieser Aktivitäten soll in dieser Arbeit ein weiterer „weißer Fleck“ auf der Landkarte der Hauptgruppen-Sandwich-Verbindungen getilgt werden. Hierzu werden systematische Untersuchungen zur Darstellung des Decamethylcyclopentadienylphosphocenium-Kations vorgenommen und damit ein Beitrag zum besseren Verständnis der Chemie von Bis-(pentamethylcyclopentadienyl)-substituierten Phosphor-Verbindungen geleistet.

# 1 Theoretische Grundlagen

## 1.1 Der Cyclopentadienyl-Ligand

Ausgangsverbindung zur Generierung von Cyclopentadienyl-Derivaten ist zumeist das Cyclopentadien (CpH), das selbst als Nebenprodukt im Koksofengas, Steinkohleteer und in den Stoffgemischen der Erdölcrackprozesse enthalten ist<sup>[4]</sup>. Im Labormaßstab lässt es sich durch katalytische Dehydrierung von Cyclopentan darstellen<sup>[5]</sup>.

Aufgrund seines konjugierten Doppelbindungssystems stellt Cyclopentadien eine reaktive Spezies für Cyloadditionsreaktionen, speziell vom Diels-Alder-Typ, dar. Deshalb ist es im Handel auch nur in Form seines Dimeren erhältlich, das bei Raumtemperatur über 1:1-„Selbst-Addition“ aus zwei Monomeren entsteht. Durch Erwärmen lässt sich die Cycloaddition wieder rückgängig machen (Retro-Diels-Alder-Reaktion) und das Monomere nach Destillation als farblose Flüssigkeit (Sdp. 40°C) isolieren. Lagerung bei Raumtemperatur führt erneut zur Bildung des Dimeren.

Von chemischem Interesse ist hauptsächlich das Cyclopentadienyl-Anion (Cyclopentadienid,  $\text{Cp}^-$ ), das aufgrund seines delokalisierten  $6\pi$ -Elektronensystems als Hückel-Aromat aufzufassen ist<sup>[6]</sup>. Man erhält es durch baseninduzierte Deprotonierung des Cyclopentadiens.

Abbildung 1.1 zeigt die vereinfachten MO-Schemata des Cyclopentadienyl-Anions ( $\text{Cp}^-$ ), des nicht-aromatischen Cyclopentadienyl-Radikals ( $\text{Cp}^\cdot$ ) und des anti-aromatischen Kations ( $\text{Cp}^+$ ), aus denen die elektronische Stabilisierung des Aromaten  $\text{Cp}^-$  gegenüber den beiden Nicht-Aromaten hervorgeht<sup>[7]</sup>:

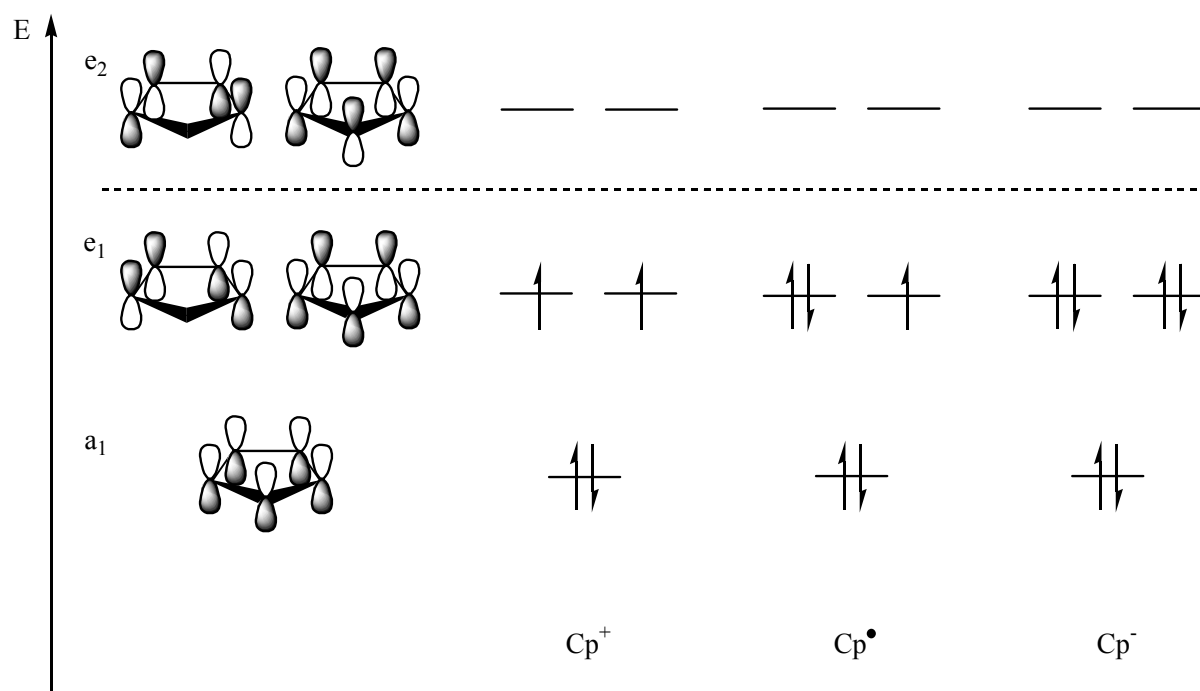


Abbildung 1.1: Konfiguration der  $\pi$ -Elektronen in verschiedenen Cp-Systemen.

Substituierte Cyclopentadienyl-Anionen ( $C_5R_5^-$ ) sind in großer Zahl bekannt. Von den substituierten Cyclopentadienyl-Radikalen ( $C_5R_5^\bullet$ ) kennt man hingegen nur wenige beständige Vertreter. Beispielsweise sind  $C_5R_5$ -Radikale mit  $R = \text{Halogen}^{[8]}$ ,  $D^{[9]}$ ,  $Me^{[10]}$  oder  $CO_2Me^{[11]}$  unter Standardbedingungen sehr instabil und nur durch ESR-, UV-, ENDOR-, und/oder LIF-Spektroskopie in Lösung, in der Gasphase oder in Matrices charakterisiert. Eine deutliche Stabilitätserhöhung lässt sich bei den Pentaarylderivaten (z. B.  $C_6Ph_5$ ) beobachten<sup>[12,13,14,15]</sup>. Beständigere Cyclopentadienyl-Radikale entstehen auch durch Einführung sperriger Organylreste. Beispielsweise ist das Penta-*iso*-propylcyclopentadienyl-Radikal ( $Cp^iPr_5$ ) bei Raumtemperatur thermisch stabil, wird aber durch Luftsauerstoff rasch oxidiert. Die Bestimmung der Kristallstruktur gelang *Sitzmann* 1991 durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[16]</sup>. Ein ungewöhnlich stabiles Pentaethinyl-Radikal **16**, das sich als Feststoff über Wochen hinweg an der Luft lagern lässt und in Lösungen von *n*-Hexan mehrere Tage stabil ist, konnte im Rahmen von Untersuchungen zur Fulleren-Chemie von *Rubin* dargestellt werden<sup>[17]</sup> [Abb. 1.2].

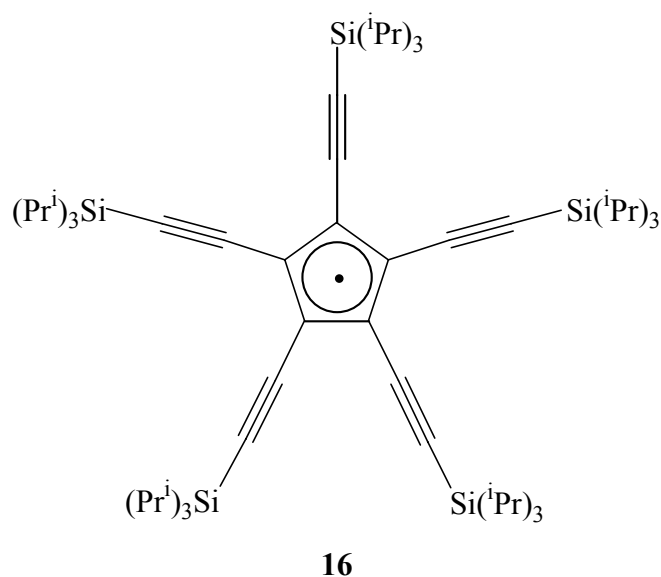


Abbildung 1.2: Konstitutionsformel des Pentaethinyl-Radikals **16**.

Im Unterschied zu den Cyclopentadienyl-Anionen und -Radikalen sind stabile antiaromatische Kationen des Cyclopentadiens - unter bindungstheoretischen<sup>[18,19]</sup>, wie auch präparativen Aspekten von großem Interesse<sup>[20,21]</sup> - bislang dennoch unbekannt.

Kationen des Typs  $R_5C_5^+$  können sowohl im Triplett- als auch im Singulett-Grundzustand vorliegen. Wie quantenchemische Berechnungen zeigen, wird der Triplett-Zustand durch ein cyclisches, planares Fünfringsystem mit  $D_{5h}$ -Symmetrie beschrieben<sup>[20]</sup>, wogegen für den Singulett-Zustand eine quadratisch pyramidale Anordnung (nido-Cluster) energetisch favorisiert wird<sup>[21]</sup>. Auch wenn es sich bei dem erst kürzlich beschriebenen stabilen Pentamethylcyclopentadienyl-Kation um ein cyclisches Allylkation handelt<sup>[22]</sup>, wurde motiviert durch die erfolgreiche Darstellung des stabilen Cp-Radikals **16**, die Synthese eines entsprechenden Kations in Aussicht gestellt<sup>[16]</sup>.

### 1.2 Sandwichverbindungen

„Bis-cyclopentadienyl Iron: a Molecular Sandwich“ war der Titel einer Arbeit in den fünfziger Jahren<sup>[23]</sup>, mit dem die Sandwich-Terminologie in die Cyclopentadienyl-Chemie eingeführt wurde. Während die Chemie der Sandwich-Verbindungen mit Cyclopentadienyl-Ligan-

8

den und Übergangsmetallen der d-Block-Reihe erst mit der Entdeckung des Ferrocens im Jahre 1951<sup>[24]</sup> ihren Anfang nahm, geht die entsprechende Chemie der Hauptgruppenelemente (s- und p-Block Elemente) auf Arbeiten zurück, die bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts durchgeführt wurden. So berichtete *Thiele* 1901 über die Herstellung von analysenreinem Kaliumcyclopentadienid<sup>[25]</sup>, ohne allerdings Genaueres über die Struktur dieser Verbindung aussagen zu können. Erst seit kurzem ist bekannt, dass es sich hierbei um eine höhermolekulare Spezies vom „Supersandwich-Typ“<sup>[59]</sup> handelt<sup>[26]</sup>.

Während in den 60er und 70er Jahren der Forschungsschwerpunkt noch eindeutig bei den Cyclopentadienylderivaten der Übergangsmetallen lag, hat sich in den letzten 20 bis 30 Jahren auch die entsprechende Chemie der Hauptgruppenelemente stürmisch weiterentwickelt<sup>[27]</sup>. So gelang es z. B. die ersten niedermolekularen Cyclopentadienyl-Komplexe von Hauptgruppenelementen herzustellen und zu charakterisieren. Die große Zahl der bislang beschriebenen Verbindungen, ihre Strukturvielfalt wie auch ihre unterschiedlichen Bindungsverhältnisse lassen die nachstehende, zusammenfassende Würdigung der interessanten Stoffklasse gerechtfertigt erscheinen<sup>[28,29]</sup>.

### 1.2.1 Der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (Cp\*)

Unter dem Begriff Sandwichverbindungen sind heute nicht mehr nur monomere Verbindungen wie das namensgebende Ferrocen, sondern auch in der Erweiterung Halbsandwich-, Tripeldecker-Sandwich-, Multidecker-Sandwich-, Polydecker-Sandwich und Supersandwich-Verbindungen<sup>[30]</sup> zu verstehen. Um eine elektronische und kinetische Stabilisierung monomerer Spezies zu erreichen, wurde der Cp-Ligand modifiziert, indem man Wasserstoffatome durch organische Reste wie z. B. Alkyl-, Aryl- oder Silyl-Gruppen ersetzte<sup>[31]</sup>. Unter diesen hat sich in vielen Fällen der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (Cp\*) als besonders attraktiv erwiesen. Das als Ausgangsverbindung benötigte Pentamethylcyclopentadien wurde 1960 von *DeVries* erstmals synthetisiert. Ebenso wie das unsubstituierte Cyclopentadien ist es mit starken Basen (z. B. KH, NaH, oder BuLi) in das entsprechende Alkalimetall-Pentamethylcyclopentadienid überführbar<sup>[32]</sup>, das dann durch Metathesereaktionen mit Halogenverbindungen in eine Vielzahl anderer Verbindungen mit Cp\*-Liganden überführt werden kann.

## 1 Theoretische Grundlagen

---

Der Cp\*-Ligand besitzt einige Besonderheiten, die ihn gegenüber dem unsubstituierten Cp-Rest auszeichnen<sup>[33]</sup>.

- Er reagiert als stärkerer  $\pi$ -Donor und schwächerer  $\pi$ -Akzeptor,
- er verursacht in Metallkomplexen die Zunahme kovalenter Bindungsanteile,
- er erhöht die thermische Beständigkeit der Komplexe und
- er steigert ihre kinetische Stabilität durch Abschirmung des Zentralatoms.

Diese Eigenschaften tragen unter anderem dazu bei, dass durch Schwächung der intermolekularen Wechselwirkungen die Bildung polymerer Strukturen vermieden wird und damit zusammenhängend höhere Dampfdrücke und bessere Lösungseigenschaften für die Cp\*-substituierten Derivate resultieren. Erst durch den Wechsel vom Cp- zum Cp\*-Liganden wurde in der metallorganischen Chemie eine Isolierung und genaue Charakterisierung verschiedenster Verbindungen möglich.

### 1.2.2 Bindungssituation der Cp-Liganden

Zwischen Hauptgruppenelementen und Cyclopentadienyl-Systemen existiert eine ausgeprägte Bindungsvielfalt. Diese resultiert zum einen aus dem unterschiedlichen Orbitalangebot der verschiedenen Hauptgruppenelemente<sup>[30,34]</sup> und zum anderen aus den stark variierenden holistischen Atomeigenschaften wie Atomradius, Ionisierungspotential und Elektronenaffinität. Beides führt zu sehr unterschiedlichen Bindungssituationen zwischen Element-Kationen und Cyclopentadienid-Anionen. Je nach Elektrophilie des Kations und Nukleophilie des Anions werden Bindungen ausgebildet, die überwiegend kovalenten oder ionischen Charakter haben, wobei der Übergang zwischen beiden Bindungsarten fließend ist. In Abbildung 1.3 sind die Bindungsvarianten zwischen Hauptgruppenelementen und dem Cp\*-Liganden aufgeführt. Steht die Bindungsachse des Elements senkrecht zur pentagonalen Fläche des Cp-Systems, so sind Bindungssituationen mit  $\pi$ -Interaktion mit Haptizitäten von  $\eta^1$  bis  $\eta^5$  gegeben. Eine  $\sigma$ -Interaktion ist verknüpft mit einem Wechsel der C-C-Bindungslängen und -winkeln und der  $sp^3$ -Hybridisierung des  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffs.

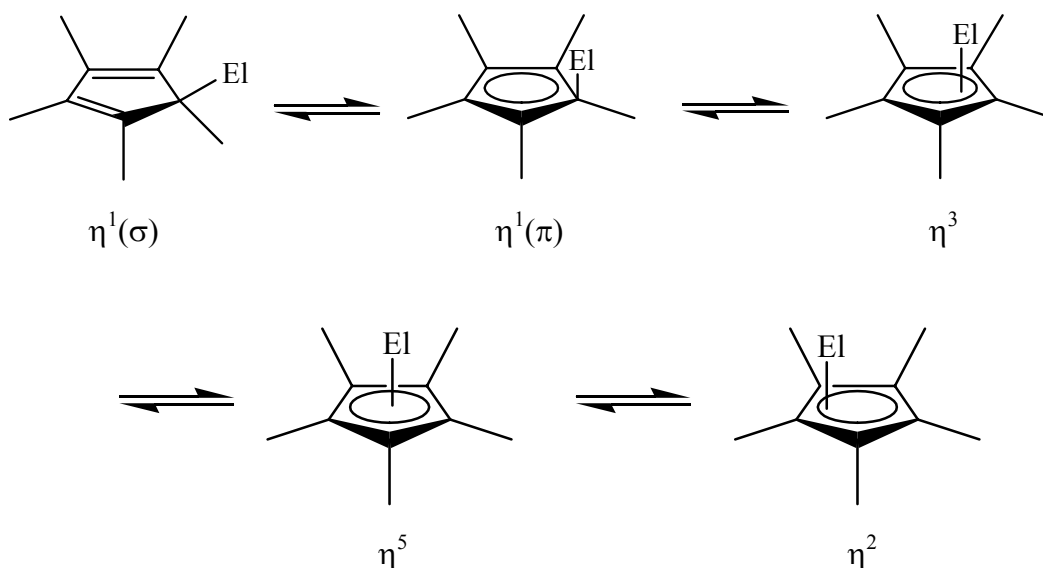
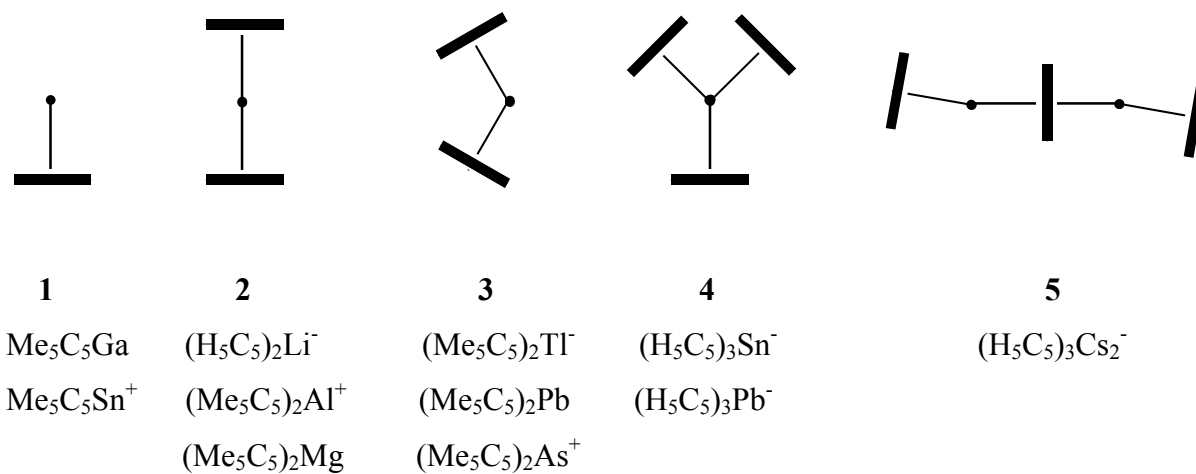


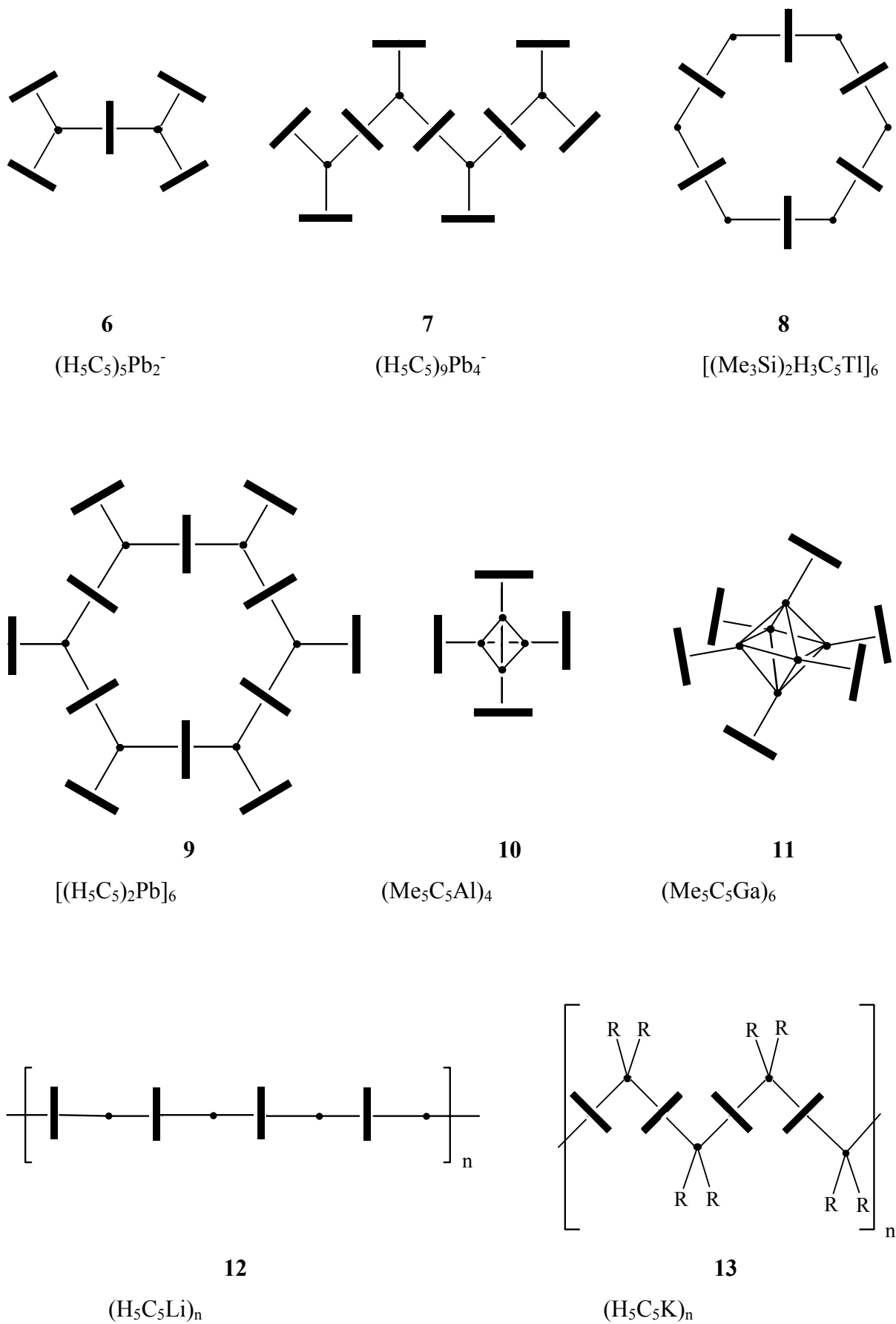
Abbildung 1.3: Bindungsvarianten von Cp\*-Element-Verbindungen.

### 1.2.3 Sandwichstrukturen und -varietäten

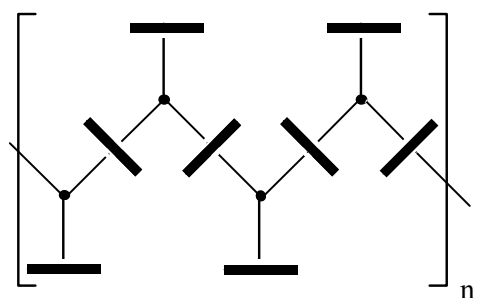
Cp-Komplexe von s- und p-Block-Elementen zeichnen sich durch eine enorme Strukturvielfalt aus. In Abbildung 1.4 sind die wichtigsten Strukturtypen schematisch erfasst und mit konkreten Beispielen belegt. Die Zuordnung basiert auf Daten aus Röntgenstrukturanalysen oder aus Elektronenbeugungsexperimenten<sup>[26]</sup>.



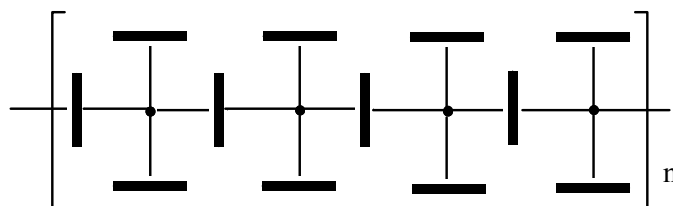
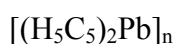
[Abb. 1.4]







14



15

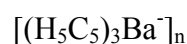


Abbildung 1.4: Strukturvielfalt der Hauptgruppen-Sandwich-Verbindungen.

Bei den Einkernkomplexen kann man vier Kategorien unterscheiden: Halbsandwich-Komplexe mit  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Liganden (Typ 1); Sandwich-Komplexe mit parallel angeordneten,  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Liganden (Typ 2) [ferrocenartig gestaffelte Anordnung ( $D_{5d}$ -Symmetrie) gegenüber der ekliptischen ( $D_{5h}$ -Symmetrie) bevorzugt]; gewinkelt angeordnete  $\eta^{2,3}$ -gebundene Liganden (Typ 3). Desweiteren Komplexe des Typs 4 mit drei schaufelradartig fixierten,  $\eta^5$ -gebundenen Liganden. Bei den Mehrkernkomplexen findet man die für die Einkernkomplexe beobachteten Prinzipien wieder, zudem ermöglichen verbrückend wirkende Cp-Liganden ( $\mu$ -Cp) (Typ 5 - 9) oder clusterartig verbundene Metallzentren (Typ 10, 11) die Bildung größerer Aggregate. Polymere Komplexe (Typ 12 - 15) bilden sich ebenfalls über verbrückend wirkende Cp-Liganden. Allgemein gilt, dass Element-Cp-Abstände zu brückenständigen Cp-Liganden länger sind als die zu endständigen. In Anlehnung an Sandwich-ähnliche „Fast-Food“-Speisen spricht man bei Verbindungen des Typs 8 und 9 auch von Molekülen mit Doughnut-Struktur.

### 1.2.4 Bindungsverhältnisse

#### *Konzept der ionischen Bindung*

Für die Klasse der Alkalimetalcyclopentadienide sind hauptsächlich hohe ionische Bindungsanteile zu erwarten. Rechnungen zeigen, dass dieser Anteil etwa 95% beträgt<sup>[35]</sup>, eine Beschreibung dieser „Moleküle“ als Kontakt-Ionen-Paare also gerechtfertigt ist. Für die Struktur eines isolierten Moleküls  $\text{MC}_5\text{H}_5$  in der Gasphase wurde eine Anordnung berechnet, in der sich das Metallatom zentral über der pentagonalen Fläche des Cp-Systems befindet<sup>[36]</sup>. Experimentell konnte dieser naheliegende Strukturvorschlag bisher nicht überprüft werden, da Alkalimetalcyclopentadienide nicht in die Gasphase überführt werden können. Von den Festkörperstrukturen weiß man jedoch<sup>[22]</sup>, dass sich Kationen und Anionen supersandwichartig stapeln [Abb. 1.4, Typ 12]. Die Strukturen von ionisch aufgebauten Cyclopentadienid-Komplexen können aber auch wesentlich komplizierter sein, da die elektronischen Wechselwirkungen nicht nur auf den Kontakt zum  $\pi$ -System des Anions reduziert werden darf. Rechnungen am System  $\text{LiC}_5\text{H}_5$  machen dies deutlich<sup>[37]</sup>.

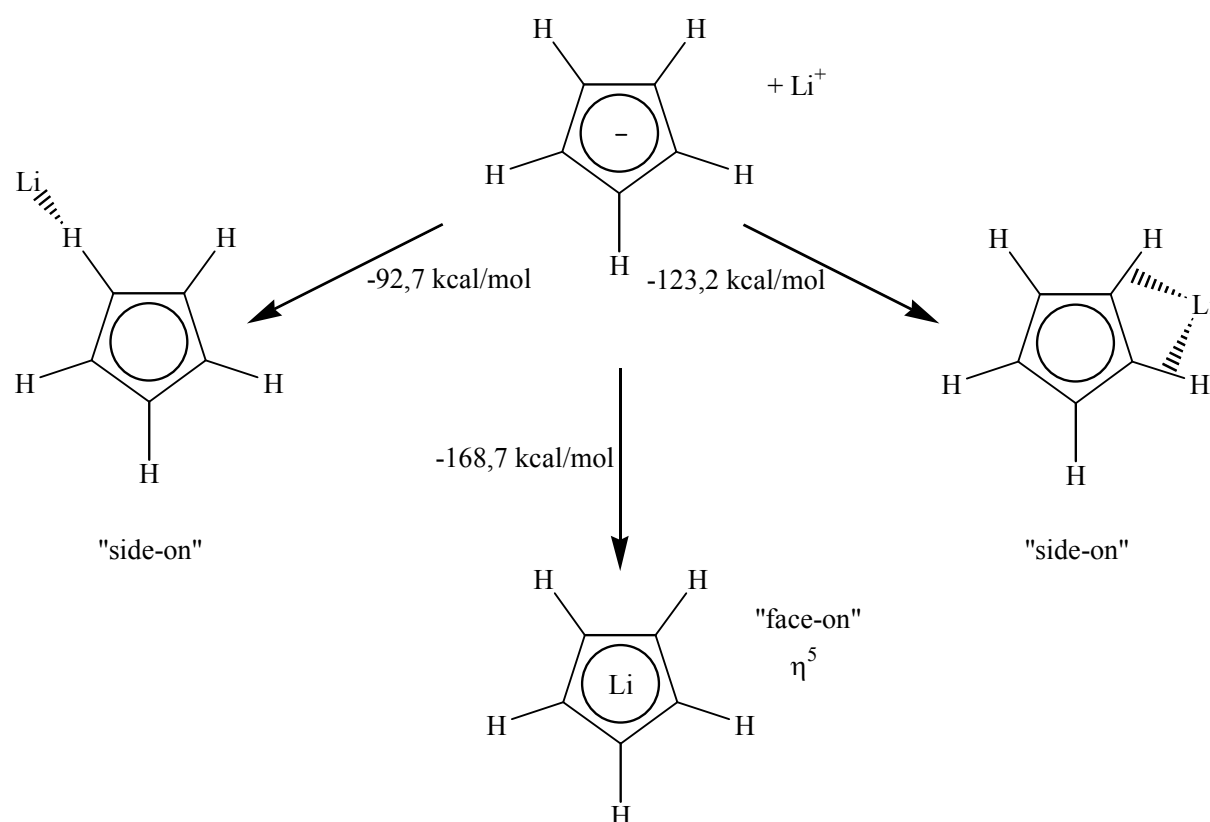


Abbildung 1.5: Energiebilanzen von „side-on“- und „face-on“-Wechselwirkungen im System  $\text{Li}^+\text{C}_5\text{H}_5^-$ .

Neben der  $\pi$ -artigen *face-on*-Wechselwirkung sind auch *side-on*-Kontakte nicht zu vernachlässigen, wie den betreffenden Bindungsenergien zu entnehmen ist [Abb. 1.5]. *Side-on*-Kontakte werden durch die polarisierende Wirkung des Li-Kations und durch die leichte Polarisierbarkeit des  $\pi$ -Systems im Cp-Anion ermöglicht, welche die  $\sigma$ -Bindungen der C-H- oder der C-Me-Einheit elektronenreicher machen und somit eine effektive bindende Wechselwirkung (Kation / induzierter Dipol am Anion) erlauben.

Bei der polymeren Kaliumverbindung  $\text{KC}_5\text{H}_5$ <sup>[22]</sup> führen die *side-on*-Wechselwirkungen zu zusätzlichen Kontakten zwischen Supersandwich-Stapeln, die aus sterischen Gründen durch den im Vergleich zum Lithium größeren Radius des Kaliums ermöglicht werden. Eine Konsequenz dieser Kontakte ist, dass die Cp-Einheiten nicht mehr parallel angeordnet sind, sondern gewinkelte Kettenstruktur besitzen [Abb. 1.6 und Typ 13 in Abb. 1.4].

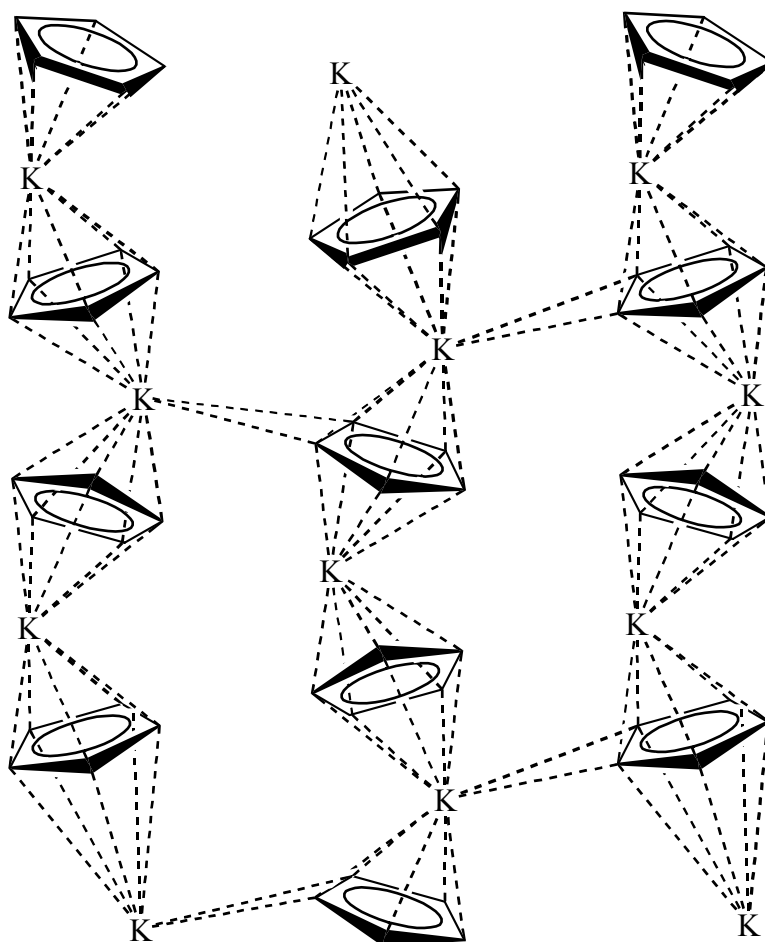


Abbildung 1.6: Seitenansicht auf drei Stapelanordnungen der Festkörperstruktur von  $\text{KC}_5\text{H}_5$ .

## 1 Theoretische Grundlagen

Unterschiedliche Struktur- und Bindungsverhältnisse findet man auch bei den Cyclopentadieniden der Erdalkalimetalle Calcium und Barium. Die Calcium-Verbindung  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>[38]</sup> kristallisiert in einer kompliziert aufgebauten Polymerstruktur, in der jedes Calciumion mit vier Cp-Einheiten auf unterschiedliche Weise ( $\eta^5$ ,  $\eta^5$ ,  $\eta^3$ ,  $\eta^1$ ) wechselwirkt. Hierbei sind diskrete monomere Einheiten nicht zu erkennen. Einfacher aufgebaute Strukturvarianten zeigen das monomere  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ , das aus gewinkelten Sandwich-Einheiten besteht, die über *Side-on*-Kontakte in übersichtlicher Form zu einem Koordinationspolymer verknüpft sind<sup>[39]</sup> [Abb. 1.7] sowie das polymere Anion  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_3^-$ , in dem das Bariumatom symmetrisch von vier Cp-Einheiten (zwei endständig, zwei verbrückend) umgeben ist<sup>[40]</sup> [Typ 15 in Abb. 1.4].

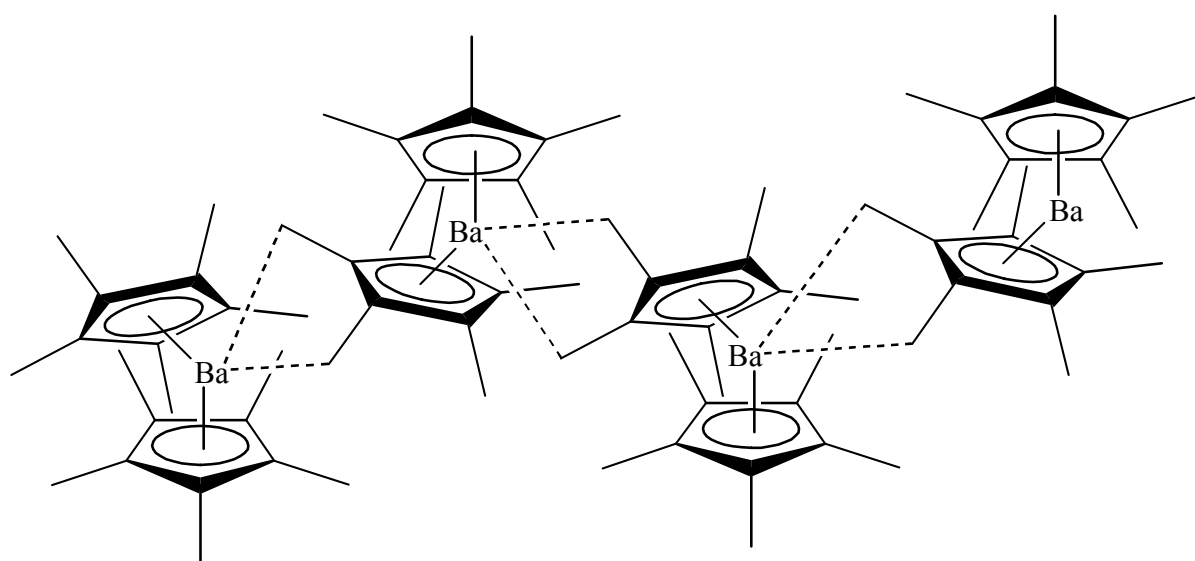


Abbildung 1.7: Ausschnitt der Festkörperstruktur von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ .

Bemerkenswert ist, dass die Prototypen für ionische Bindungsbeziehungen, die Alkali-metallcyclopentadienide, bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts synthetisiert, aber erst gegen Ende des Jahrhunderts strukturell charakterisiert wurden. Grund hierfür dürfte sein, dass erst in diesem Zeitraum die instrumentelle Analytik, insbesondere die rechnergestützte Röntgen-strukturanalyse, einen rasanten Aufschwung erfuhr, der auch heute noch unverändert anhält.

*Konzept der kovalenten Bindung*

Mit fallender Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Hauptgruppenelementen und Cyclopentadienyl-Liganden nehmen die kovalenten Bindungsanteile zwischen den Bindungspartnern erwartungsgemäß zu. Für die Bindungssituation kovalenter Halbsandwich- und Sandwichkomplexe liefern qualitative MO-Betrachtungen nützliche Informationen über thermodynamisch stabile Systeme. Auch Isolobal- und Isoelektronie-Betrachtungen haben sich hier als sehr hilfreich erwiesen. Abbildung 1.8 zeigt das MO-Schema für einen Halbsandwichkomplex:

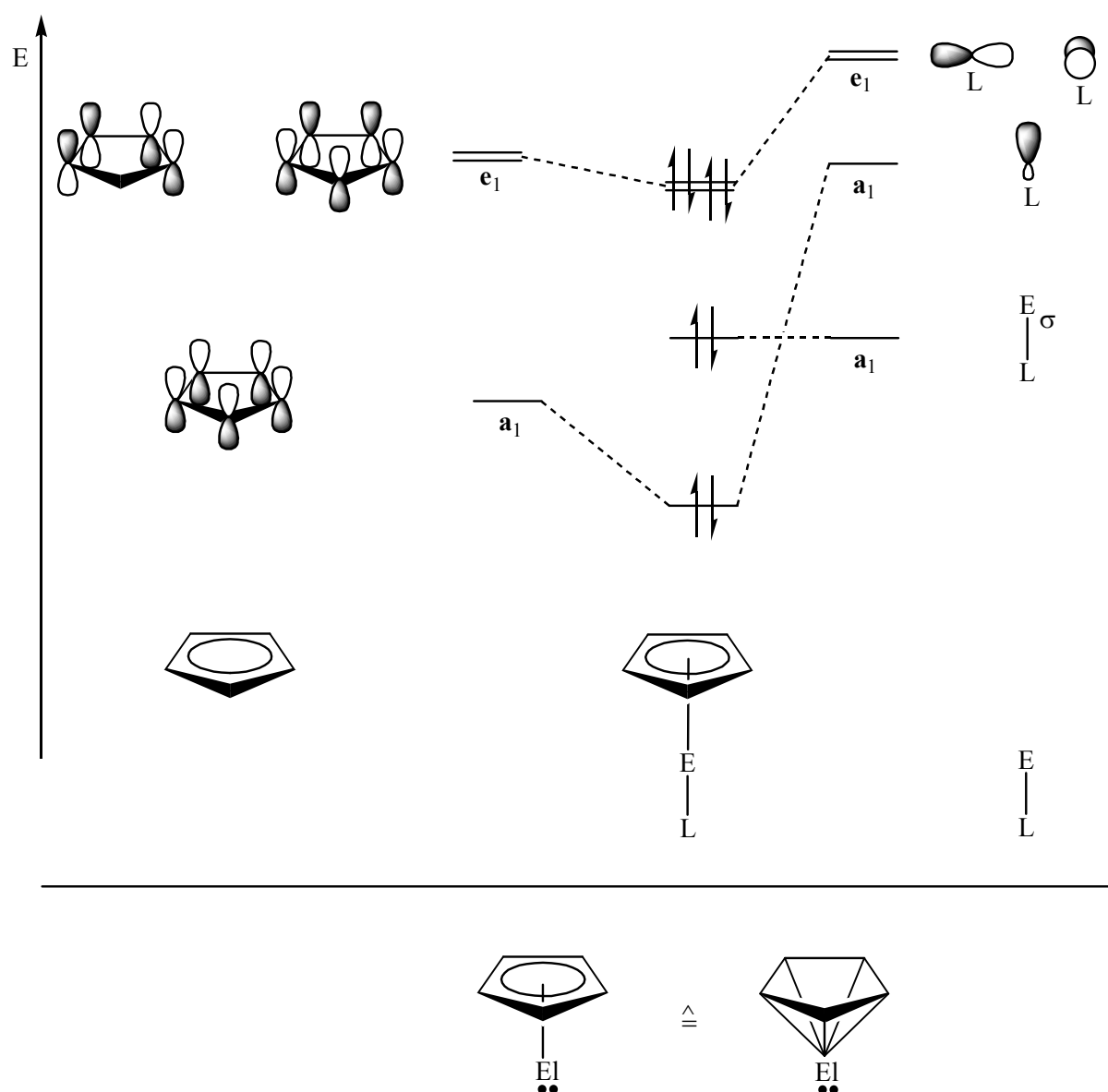


Abbildung 1.8: MO-Schema für einen Halbsandwich-Komplex.

## 1 Theoretische Grundlagen

An der Element-Cp-Wechselwirkung sind drei Molekülorbitale mit insgesamt sechs Valenzelektronen beteiligt. Es handelt sich um eine Elektronenkonfiguration, die sich im Sinne einer dreidimensionalen Aromatizität<sup>[41]</sup> beschreiben lässt und somit für einen besonders stabilen elektronischen Zustand spricht. Unter Einbeziehung einer exo-ständigen  $\sigma$ -Bindung oder eines nicht-bindenden Elektronenpaars ist für das jeweilige Element die Oktettregel erfüllt. Die alternative Schreibweise in Abbildung 1.8 stellt einen Bezug zum Clusterkonzept her, da nach den Regeln von Wade, Williams und Rudolph<sup>[42]</sup> Halbsandwichkomplexe auch als nido-Cluster mit pentagonal-pyramidaler Struktur aufgefasst werden können.

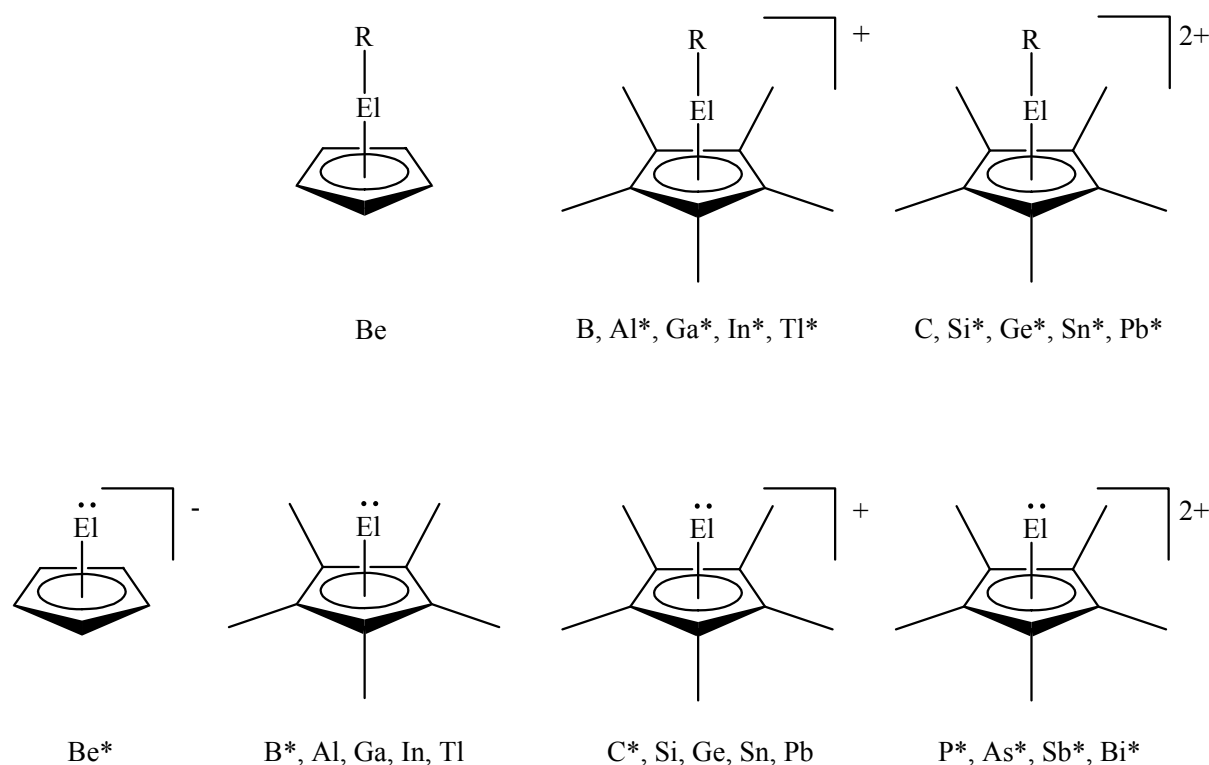


Abbildung 1.9: Halbsandwich-Komplexe mit isoelektronischen und isolobalen Elementfragmenten (mit \* gekennzeichnete Systeme sind noch unbekannt).

In Abbildung 1.9 werden Halbsandwichsysteme vorgestellt, die aufgrund von Isoelektronie- und Isolobalbeziehungen vergleichbar sind. Die Zusammenstellung enthält auch noch unbekannte (\*), für den präparativen Chemiker sehr reizvolle Moleküle. Deren Darstellung sollte mit Hilfe entsprechender Substituenten am Cp-System oder aber am Hauptgruppenelement, die eine kinetische und/oder thermodynamische Stabilisierung bewirken, möglich sein<sup>[43]</sup>.

In der umfangreichen Klasse der sogenannten Slipped-Halbsandwich-Komplexe rückt das jeweilige Element aus der zentralen Position ( $\eta^5$ ) heraus in Richtung einer Kante ( $\eta^2$ ) oder einer Ecke ( $\eta^3$ ) des immer noch planaren Cyclopentadienylsystems [Abb. 1.10]. Eine entsprechende  $\eta^2$ - oder  $\eta^3$ -Situation bewirkt nur geringfügige Änderungen innerhalb des  $C_5$ -Perimeters. In Lösung führen schnell verlaufende haptotrope Umlagerungen zu fluktuierenden Strukturen, ein Indiz für schwache El-Cp-Bindungen.

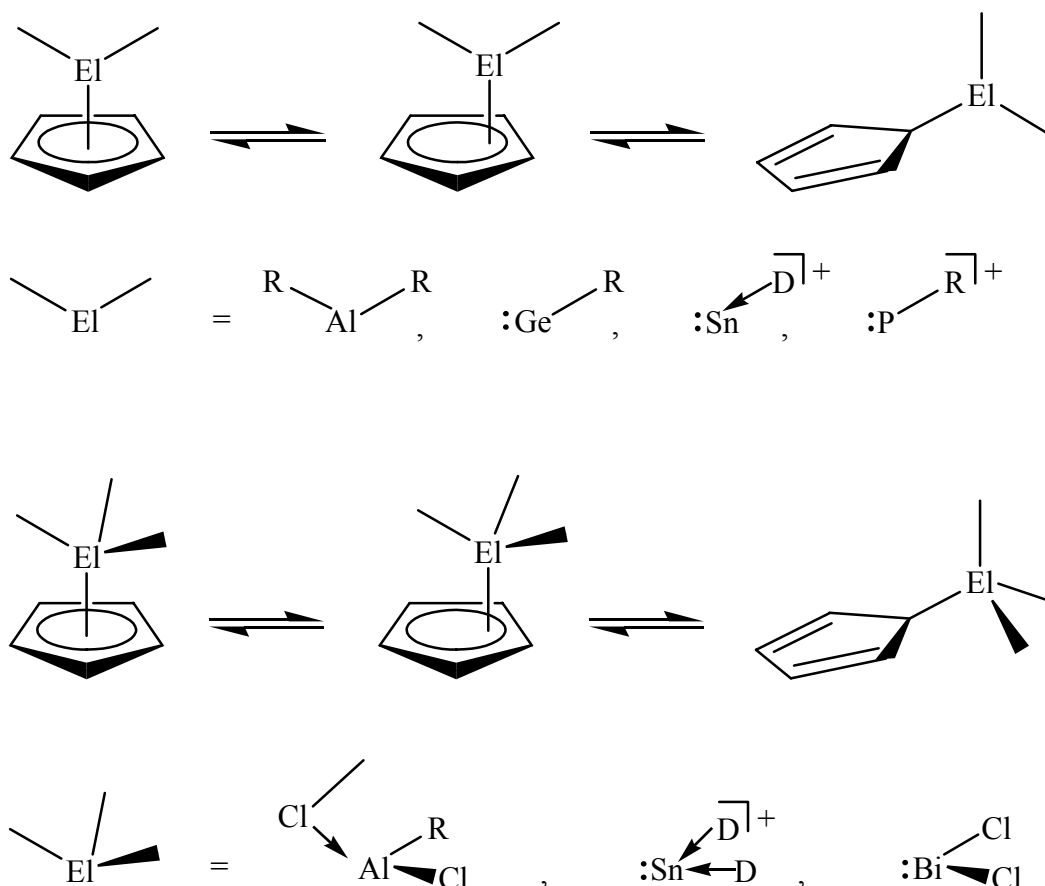


Abbildung 1.10: *Slipped-Halbsandwich-Komplexe mit isolobalen und isoelektronischen Elementfragmenten.*

In Abbildung 1.10 sind Beispiele für  $\eta^2$ - und  $\eta^3$ -Komplexe mit wiederum isolobalen und isoelektronischen Elementfragmenten dargestellt. Wie angedeutet, unterscheiden sich in vielen Fällen Strukturalternativen von  $\eta^{2,3}$ -,  $\eta^5$ - und  $\eta^1$ -Konstellationen energetisch nur geringfügig (wenige kcal/mol)<sup>[46]</sup>, so daß auf Basis dieses einfachen Modells Strukturvorhersagen schwierig sind.

## 1 Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abbildungen 1.11 und 1.12 sind MO-Schemata für Sandwich-Komplexe mit parallel und mit gewinkelt angeordneten Cp-Liganden wiedergegeben, wobei die elektronische Situation für Komplexe von Gruppe-14-Elementen und für kationische Pnictogen-Sandwich-Metallocene berücksichtigt ist (es stehen jeweils insgesamt 14 Valenzelektronen zur Verfügung). Bei den Linearkombinationen werden wiederum nur s- und p-Valenzorbitale berücksichtigt.

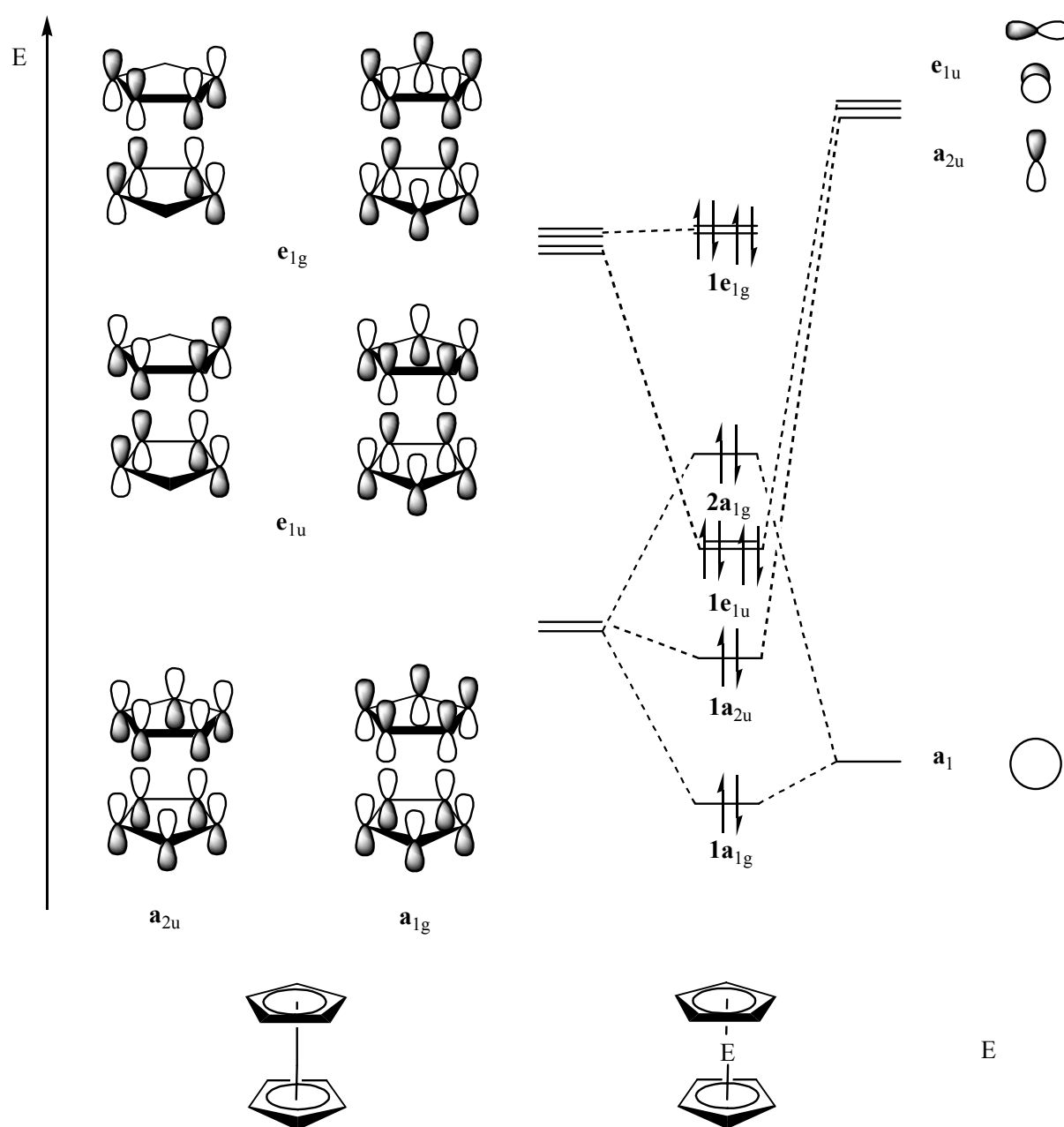


Abbildung 1.11: MO-Schema für Sandwich-Komplexe mit parallel angeordneten Cyclopentadienyl-Liganden.



Bei einer parallelen Anordnung muß auch das antibindende  $2a_{1g}$ -Orbital besetzt werden. Dieses enthält das lone-pair, das kugelsymmetrisch und deshalb stereochemisch nicht aktiv ist. Durch eine Abwinkelung der Liganden wird diese Situation geändert:

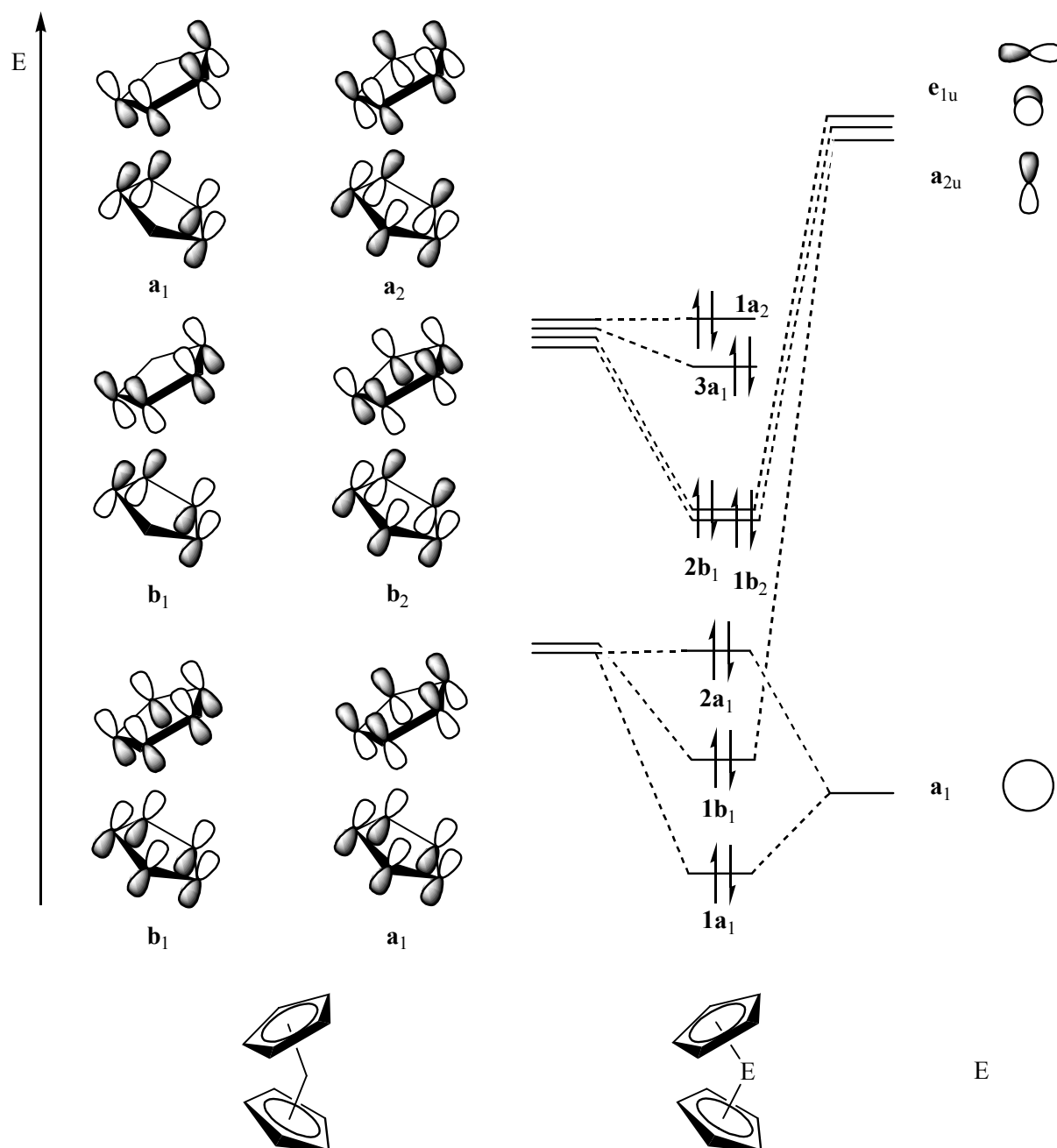


Abbildung 1.12: MO-Schema für Sandwich-Komplexe mit gewinkelt angeordneten Cyclopentadienyl-Liganden.

## 1 Theoretische Grundlagen

Die nun symmetrieerlaubte Einmischung eines p-Orbitals führt zu einer geringfügigen (wenige  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) energetischen Stabilisierung<sup>[28]</sup>. Das resultierende, schwach bindende  $2a_1$ -Orbital entspricht dem nun sterisch aktiven „einsamen Elektronenpaar“.

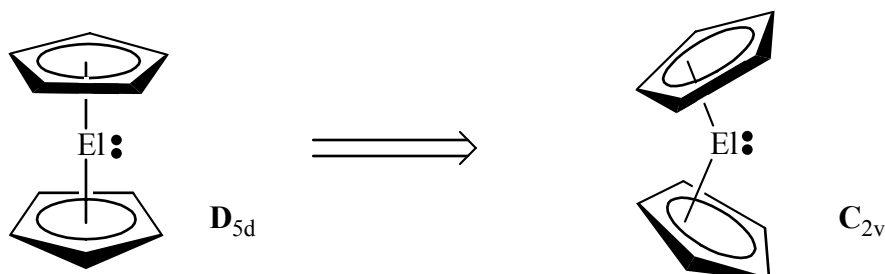


Abbildung 1.13: *Parallel und gewinkelt angeordnete Sandwich-Komplexe.*

Der Einfluß sterischer Effekte auf die Bindungsparameter ist schwer zu quantifizieren, wenn man an die „Hybridisierungsunwilligkeit“ der schwereren Hauptgruppenelemente und an die nur schwachen Polarisierungseffekte von kugelsymmetrischen s-Orbitalen denkt<sup>[28]</sup>. Informationen aus Röntgenstrukturanalysen sind insofern mit Vorsicht zu behandeln, da sich im Festkörper durch zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen die Molekülgeometrie verändern und dadurch der geringe Energiegewinn verstärkt oder auch geschwächt werden kann. Auffällig ist desweiteren, dass durch Abwinkelung der Cp-Liganden die Haptizität von  $\eta^5$  nach  $\eta^{2,3}$  übergeht.

Bei Sandwich-Komplexen mit insgesamt 12 Valenzelektronen muß die in Abbildung 1.11 wiedergegebene MO-Abfolge dahingehend geändert werden, dass das antibindende  $2a_{1g}$ -Orbital nun am energiereichsten ist und demzufolge unbesetzt bleibt; es gibt somit keinen elektronischen Grund für eine Abwinkelung der Cp-Liganden.

Der qualitative Charakter der hier vorgestellten Bindungsmodelle soll noch einmal betont werden. Für den konkreten Fall erhält man mit modernen Rechenmethoden wesentlich genauere Informationen. So hat sich z. B. für das Kation  $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Al}^+$  gezeigt, dass zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse die Einbeziehung von d-Basisfunktionen unverzichtbar ist<sup>[28]</sup>.

Über die energetische Abfolge von besetzten Molekülorbitalen in Sandwich- oder Halbsandwich-Komplexen gibt die Photoelektronenspektroskopie (PES) Auskunft. Beispielhaft sind in Tabelle 1.1 die aus den PES-Daten ermittelten Orbitalenergien für die permethylierten Sandwich-Komplexe  $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{El}$  der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei mit der entsprechenden Zuordnung wiedergegeben<sup>[28]</sup>.

Tabelle 1.1: *Orbitalenergien (eV) aus PES-Daten von  $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{El}$  mit  $\text{El} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ .*

MO	$\text{Cp}^*_2\text{Si}$	$\text{Cp}^*_2\text{Ge}$	$\text{Cp}^*_2\text{Sn}$	$\text{Cp}^*_2\text{Pb}$
1a <sub>2</sub>	6,70	6,60	6,60	6,33
3a <sub>1</sub>	6,96	6,75	6,60	6,88
2b <sub>1</sub>	8,06	7,91	7,64	7,38
1b <sub>2</sub>	8,30	8,05	7,64	7,38
2a <sub>1</sub>	7,50	8,36	8,40	8,93

Auffällig ist, dass sich die Energien der 1a<sub>2</sub>- und 3a<sub>1</sub>-Orbitale nur geringfügig unterscheiden und damit vom Zentralatom kaum beeinflusst werden. Dies entspricht einem überwiegend nichtbindenden Charakter dieser Orbitale [siehe Abb. 1.12]. Die stärkste bindende Wechselwirkung erfolgt über die 2b<sub>1</sub>- und 1b<sub>2</sub>-Orbitale, deren Energien auch deutlich vom Zentralatom abhängen. Aufschlussreich sind auch die unterschiedlichen Lone-pair-Orbital-Energien, denn das Silicium-ständige Elektronenpaar ist vergleichsweise energiereich und liegt im Bereich der Grenzorbitale. Der Unterschied in der Reaktivität von  $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}$  einerseits und von  $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ge}$ ,  $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sn}$  und  $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Pb}$  andererseits findet hier seine Erklärung. Ein weiteres wichtiges Indiz für einen hohen kovalenten Bindungsanteil in den El-Cp-Bindungen sind die geringen Nettoladungen, die man aus Populationsanalysen erhält. So wurden folgende Partialladungen berechnet: +1,14 für Al in  $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Al}^{+[20]}$ , +0,85 für Si in  $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}^{[44]}$ , +1,01 für Sn in  $(\text{H}_5\text{C}_5)_2\text{Sn}^{[45]}$  und +1,10 für Pb in  $(\text{H}_5\text{C}_5)_2\text{Pb}^{[45]}$ . In Abbildung 1.14 sind eine Reihe von Sandwichkomplexen mit 12 oder 14 Valenzelektronen zusammengestellt (formal würde in die Reihe mit 12 Valenzelektronen der anionische Lithiumkomplex hineinpassen, hier liegen jedoch überwiegend ionische Element-Cp-Bindungen vor).

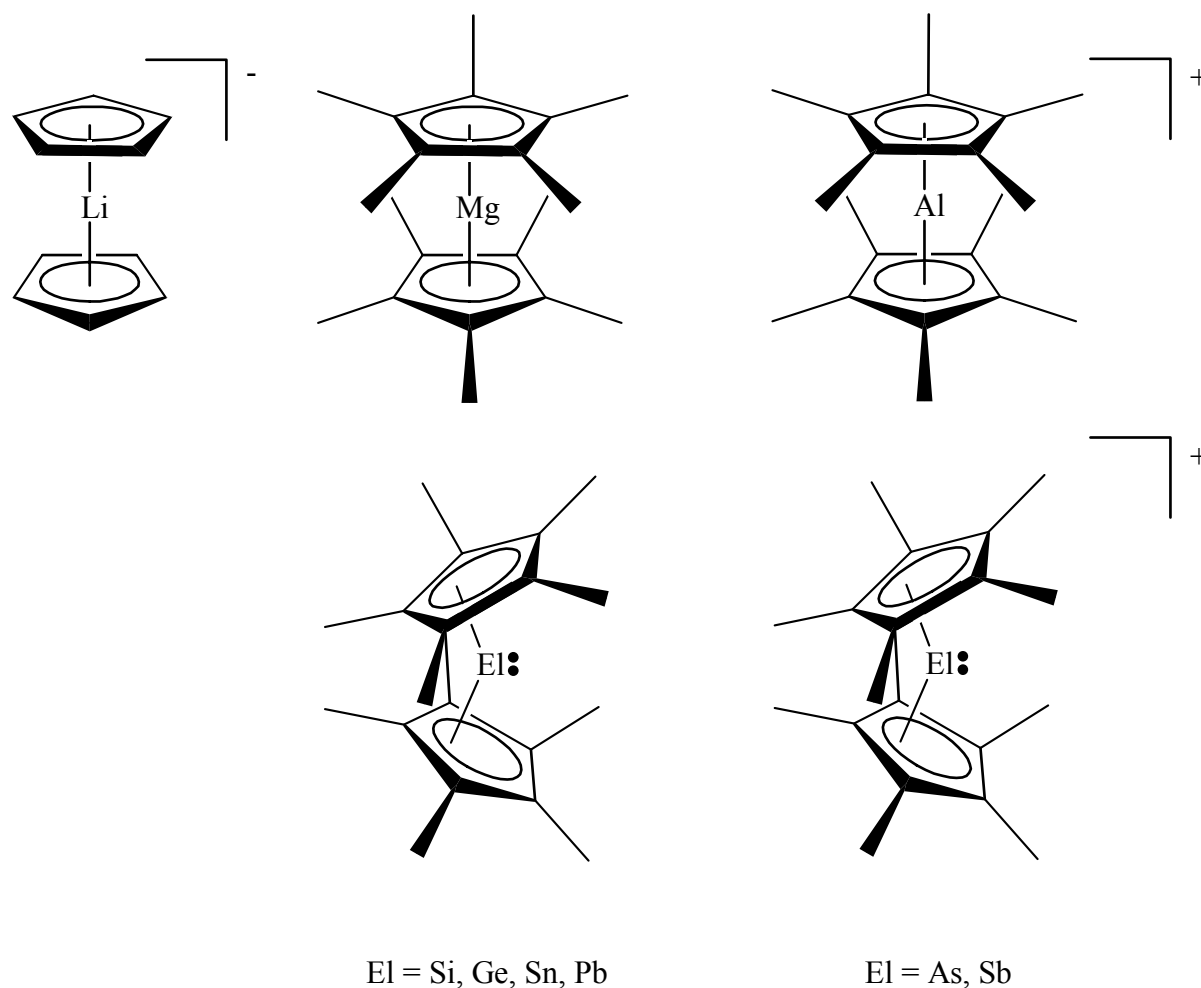


Abbildung 1.14: *Sandwich-Komplexe mit 12 (obere Reihe) und 14 (untere Reihe) Valenzelektronen.*

Die vorgestellten repräsentativen Beispiele aus der Halbsandwich- und Sandwich-Chemie machen deutlich, dass es möglich ist, Verbindungen mit Elementen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen (z.B.  $\text{Al}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ga}^{\text{I}}$  und  $\text{Si}^{\text{II}}$ ) durch  $\pi$ -Komplexierung mit Cp-Liganden zu synthetisieren und zu stabilisieren.

## *Grenzfälle zwischen ionischer und kovalenter Bindung*

Nach den bisherigen Ausführungen kann die  $\pi$ -Bindung in Cp-Komplexen entweder mit einem ionischen oder mit einem kovalenten Modell erklärt werden. Es gibt aber Situationen, in denen ohne vergleichende Strukturdaten und ohne Molekülrechnungen nicht entschieden

werden kann, welcher Bindungstyp dominiert. Selbst innerhalb einer Verbindungsklasse sind die Übergänge fließend, wie es an einem Beispiel aus der Aluminium(III)-Chemie deutlich wird:

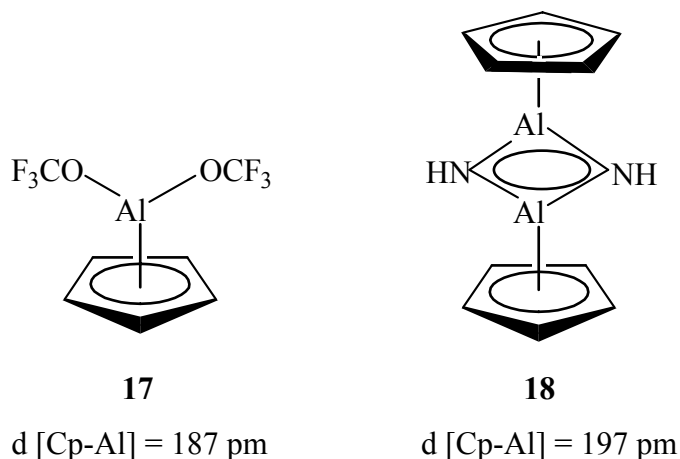


Abbildung 1.15: Struktur von Al-Cp-Verbindungen mit ihren berechneten Cp-Al-Abständen.

Rechnungen ergaben für Verbindung **17** eine überwiegend kovalente Bindung mit kurzem Al-Cp-Abstand und für **18** eine überwiegend elektrostatische Wechselwirkung mit vergleichsweise längerem Abstand<sup>[46]</sup>. Dieser Befund entspricht unterschiedlichen Anteilen der Grenzstrukturen  $\text{CpAl}^{2+} 2\text{X}^-$  und  $\text{Cp}^- \text{AlX}_2^+$ .

### 1.2.5 Strukturinformationen aus NMR-Daten

Aus den NMR-Spektren [Kerne s. Tab. 1.2] von Cyclopentadienyl-Komplexen erhält man wichtige Informationen über Struktur und Dynamik in Lösung und im Festkörper. Ist das Zentralatom NMR-aktiv, so kann man die chemische Verschiebung dieses Kerns als Indiz für das Vorliegen eines  $\pi$ -Komplexes heranziehen. So beobachtet man zum Teil ganz extreme Hochfeldverschiebungen, die für das Vorliegen von Sandwich- oder Halbsandwich-Komplexen sprechen. Diamagnetische Ringstrom-Effekte in den Cyclopentadienyl-Systemen induzieren ein internes Feld, das am Ort des Zentralatoms dem externen entgegengerichtet ist und die Hochfeldverschiebung verursacht. In Tabelle 1.2 sind die chemischen Verschiebungen für

## 1 Theoretische Grundlagen

einige Cp-Komplexe und im Vergleich dazu für entsprechende Alkylverbindungen zusammengestellt.

Tabelle 1.2: Heterokern-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) von  $\pi$ -Cp- und von  $\sigma$ -Organyl-Verbindungen.

Kern	$\pi$ -Komplex	$\delta$ (ppm)	El-Organyl	$\delta$ (ppm)
$^7\text{Li}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{H}_2\text{C}_5\text{Li}$	-11	LiMe	0
$^{25}\text{Mg}$	$(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Mg}$	-78	MgEt <sub>2</sub>	99
$^{27}\text{Al}$	$(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Al}^+\text{X}^-$	-114	AlMe <sub>3</sub>	153
$^{29}\text{Si}$	$(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}$	-398	SiMe <sub>4</sub>	0
$^{71}\text{Ga}$	$\text{Me}_5\text{C}_5\text{Ga}$	-653	GaMe <sub>3</sub>	730
$^{119}\text{Sn}$	$\text{Me}_5\text{C}_5\text{Sn}^+\text{X}^-$	-2247	SnMe <sub>4</sub>	0
$^{207}\text{Pb}$	$\text{Me}_5\text{C}_5\text{Pb}^+\text{X}^-$	-5041	PbMe <sub>4</sub>	0

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Cp-Komplexen können Kopplungen zu den Zentralatomen auftreten, die für das Vorliegen kovalenter El-Cp-Bindungen sprechen. Dieser Befund sollte allerdings nicht überinterpretiert werden<sup>[35]</sup>, denn selbst in den überwiegend ionisch aufgebauten Lithiumorganylen beobachtet man derartige Kopplungsphänomene (zum Vergleich: In Cyclopentadienyllithium-Komplexen sind bisher keine Kopplungen gefunden worden). Über die Moleküldynamik in Cp-Komplexen informieren temperaturabhängige NMR-Spektren. So gelingt es in der Regel nicht, in  $\eta^5$ -Komplexen die Rotation um die Element-Cp-Achse und in  $\eta^{2,3}$ -Komplexen die haptotropen Umlagerungen bei tiefen Temperaturen (bis  $-100^\circ\text{C}$ ) einzufrieren, die entsprechenden Aktivierungsenthalpien betragen also nur wenige  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

### 1.2.6 Unerwartete Sandwichstrukturen

Nach den bisher vorgestellten Bindungskonzepten müssen die Strukturen der permethylierten Metallocenen der schweren Erdalkalimetalle  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  und  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  völlig überraschen, denn im Festkörper liegen nicht parallel, sondern gewinkelt angeordnete Cyclopentadienid-Liganden vor<sup>[39]</sup>. Während man dies für den Festkörper noch mit einer insgesamt verbesserten Wechselwirkung durch intermolekulare Kontakte begründen kann, bleibt die ebenfalls gewinkelte Gasphasenstruktur in jedem Fall überraschend. Zur Erklärung dieses Befundes werden in der aktuellen Diskussion die folgenden Argumente angeführt:

- I) Die negativ geladenen Pentamethylcyclopentadienid-Liganden wirken polarisierend auf die Rumpfelektronen der Metall-Dikationen und induzieren damit einen Dipol, der insgesamt zu einer effektiveren elektrostatischen Wechselwirkung führt<sup>[39]</sup> (die gewinkelte Struktur einiger Erdalkalimetallhalogenide in der Gasphase ist analog erklärt worden<sup>[47]</sup>).
- II) Kraftfeldrechnungen (molecular mechanics force field calculations) sprechen für attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Methylgruppen benachbarter Cyclopentadienid-Einheiten, die eine Abwinkelung der Liganden zur Folge haben<sup>[48]</sup>.

Tatsächlich wird in Festkörperstrukturen von gewinkelten Sandwich-Komplexen häufig ein Methylgruppen-Abstand von etwa 410 pm beobachtet (Van-der-Waals-Radius einer Methylgruppe: 200 pm). Es bleibt festzuhalten, dass die berechneten attraktiven Wechselwirkungen sehr schwach sind ( $1\text{--}2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), aber strukturbestimmend sein können.

### 1.2.7 Geometrische Zwänge

Sandwich-artig angeordnete Cyclopentadienyl-Einheiten sollten aufgrund des Raumbedarfs ihrer  $\pi$ -Systeme einen Mindestabstand von etwa 335 pm aufweisen. In Metallocenen von d-Block-Elementen mit hohem kovalenten Bindungsanteil wird ein solcher Abstand auch tatsächlich beobachtet – er ist somit ein nicht unterschreitbarer Mindestwert. Für das Sandwich-Molekül Beryllocen lässt sich allerdings ein Cp-Cp-Abstand von nur etwa 300 pm errechnen.

## 1 Theoretische Grundlagen

Eine Erklärung für den zu kurzen Abstand findet sich darin, dass die Bindung zu einem Cyclopentadienyl-Liganden verstärkt ( $\eta^5$ ) und zum anderen geschwächt ( $\eta^1$ ) wird. Es bildet sich also statt eines Sandwich-Komplexes ein Cyclopentadienyl-Halbsandwich-Komplex mit einem  $\eta^1$ -gebundenem Cyclopentadienyl-Substituenten aus.

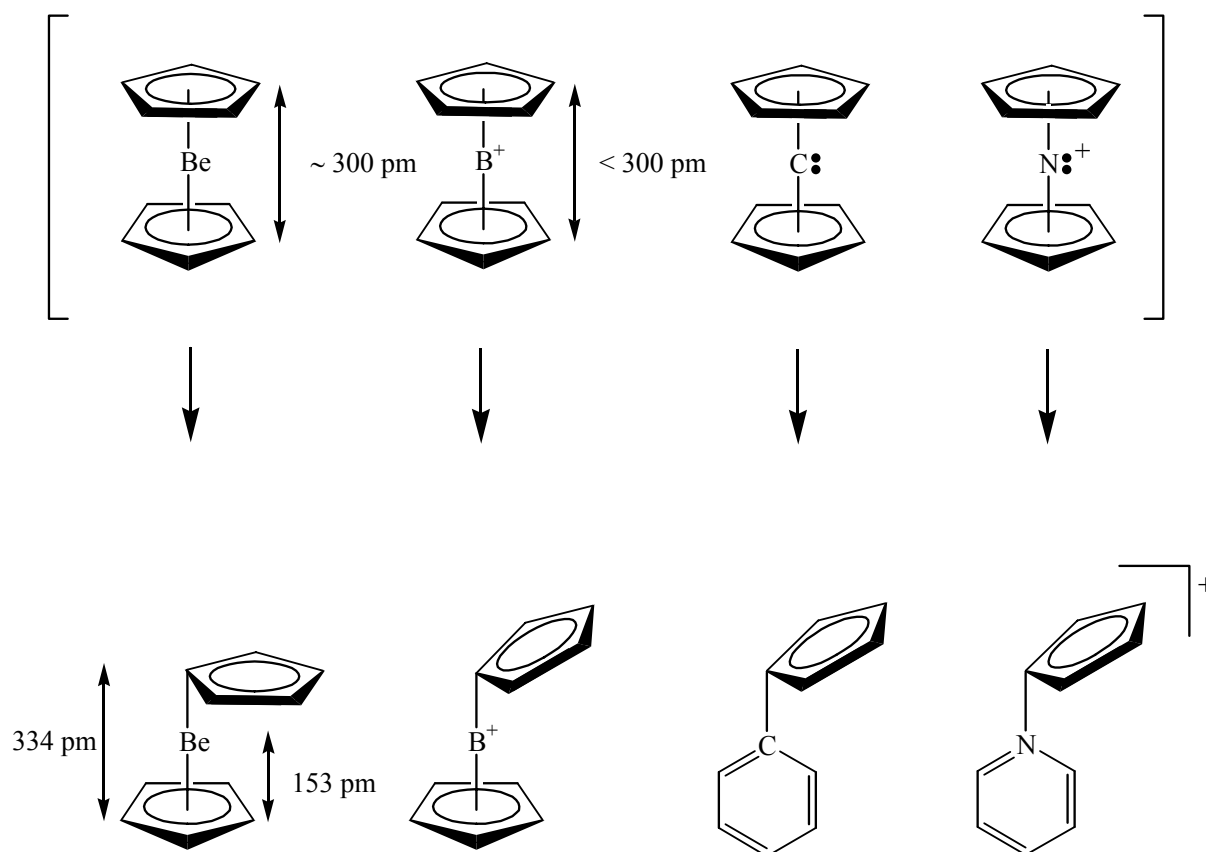


Abbildung 1.16: Beispiele für Sandwich-Komplexe mit Strukturalternativen für kurze Cp-Cp-Abstände.

Das  $(\text{H}_5\text{C}_5)_2\text{Be}$ -Molekül ist in Lösung hochdynamisch (schneller Austausch der  $\eta^5\eta^1$ -Bindungsbeziehungen), und im Festkörper liegt es fehlgeordnet vor. Vergleichbare Verhältnisse findet man für das isoelektronische Bis(pentamethylcyclopentadienyl)bor-Kation [Abb. 1.16] Für das isoelektronische Bis(pentamethylcyclopentadienyl)aluminium-Kation ist aufgrund der Radienverhältnisse die Bindungssituation wiederum im Erwartungsbereich, d. h. man findet die erwartete Sandwich-Struktur mit einem Cp-Cp-Abstand von  $367 \text{ pm}^{[46]}$ .



Carbocen,  $(\text{H}_5\text{C}_5)_2\text{C}$ , ein Sandwich-Komplex mit zweiwertigem Kohlenstoff als Zentralatom, ist bis heute unbekannt. Für die geringe Stabilität dieser hypothetischen Verbindung sprechen nicht nur sterische, sondern auch elektronische Gründe<sup>[44]</sup>. So ist für eine effektive  $\pi$ -Bindung zwischen den Cp-Liganden und dem Kohlenstoffatom der zwangsläufige Cp-Cp-Abstand zu groß. Eine Beryllocen-artige Struktur wäre zwar eine Alternative, energetische Gesichtspunkte sprechen jedoch dagegen. So ist die Umlagerung zum Cyclopentadienybenzol durch Einschieben der Carben-Einheit in eine C-C-Bindung des Cp-Systems mit etwa 160 kcal/mol stark exotherm. Ob unter diesen Umständen die Isolierung eines Carbocen-Derivates durch kinetische Stabilisierung möglich ist, bleibt fraglich. Analoge Überlegungen gelten für das ebenfalls noch unbekannte, isoelektronische stickstoffhaltige Kation  $(\text{H}_5\text{C}_5)_2\text{N}^+$ .

Räumliche Zwänge ergeben sich auch, wenn Cyclopentadienyl-Liganden mit sperrigen Substituenten versehen werden<sup>[49,50]</sup>.

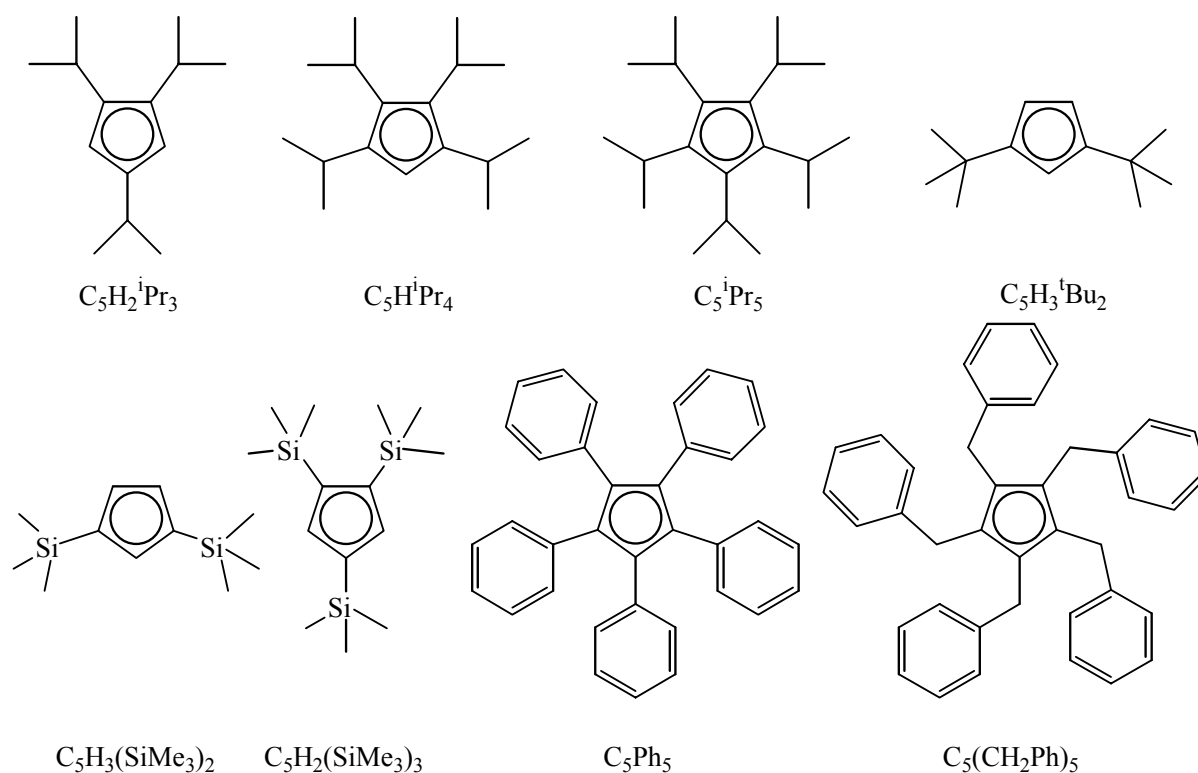


Abbildung 1.17: Cyclopentadienyl-Systeme mit sperrigen Substituenten.

In Abbildung 1.17 sind häufig verwendete Ligandensysteme zusammengestellt. Als Ergebnis des sterischen Zwangs wird eine Abweichung von bekannten Strukturmotiven beobachtet, so

findet man z.B. für das Calcocen mit zwei Tetra(isopropyl)cyclopentadienid-Liganden eine parallele statt der erwarteten gewinkelten Anordnung.

### 1.2.8 Strukturbestimmende Eigenschaften der organischen Liganden

Interessante Aspekte bieten die Festkörperstrukturen von Pentamethylcyclopentadienylgallium<sup>[51]</sup> und -indium<sup>[52]</sup>. Diese Moleküle, die in Lösung und in der Gasphase als Halbsandwich-Komplexe vorliegen, lagern sich im Festkörper zu isostrukturellen, hexameren Einheiten zusammen. In dieser Struktur befinden sich die Metallatome in den Ecken eines verzerrten Oktaeders. Die Cyclopentadienyl-Einheiten sind jeweils  $\eta^5$ -artig gebunden und schirmen das Hexamer nach außen hin ab, wobei die Cp-Metall-Vektoren nicht radial angeordnet sind [siehe Abb. 1.4, Typ **11**]. Die Metall-Metall-Abstände sind in beiden Molekülen etwa gleich groß ( $\sim 395$  pm), was den Schluß zulässt, dass die räumliche Anordnung in erster Linie durch den Platzbedarf der  $\pi$ -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden bestimmt wird. Zusätzliche attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Methylgruppen benachbarter Cp-Einheiten können den Zusammenhalt der einzelnen Moleküle noch verstärken. Die organische Hülle erweist sich demnach als strukturbestimmend. In diesen Verbindungen sind die Metall-Metall-Abstände kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien. Rechnungen sprechen dafür, dass auch schwache Bindungen zwischen den Metallatomen zur Stabilisierung der Struktur beitragen<sup>[53,54]</sup>.

Attraktive Wechselwirkungen zwischen Metallzentren mit abgeschlossenen Unterschalen sind von aktuellem bindungstheoretischem Interesse<sup>[55]</sup>. So liegen wesentlich stärkere Metallbindungen in der tetrameren Verbindung  $((\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Al})_4$  vor [Abb. 1.4, Typ **10**]. Wie in den Hexameren des Typs **11** schirmen auch hier die  $\pi$ -gebundenen Liganden das Molekül nach außen hin ab, erlauben aber im Unterschied dazu die Ausbildung von relativ starken Metall-Metall-Bindungen (Al-Al-Abstand: 277 pm). Erst bei höheren Temperaturen lassen sich NMR-spektroskopisch Anteile der monomeren Einheit nachweisen (Tetramerisierungsenergie  $-36 (\pm 5) \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[56]</sup>.

Eine strukturwirksame organische Oberfläche kann bereits durch den Einbau einer einzigen Trimethylsilylgruppe erhalten werden. So sind z. B. in der Festkörperstruktur von Kaliumtri-

methyilsilylcyclopentadienid die Trimethylsilylgruppen so angeordnet, dass die dreidimensional vernetzte Struktur des Kaliumcyclopentadienids [Abb. 1.6] aufgebrochen und eine Schichtstruktur gebildet wird, in welcher die Trimethylsilylgruppen eine lipophile Oberfläche bilden<sup>[57]</sup>.

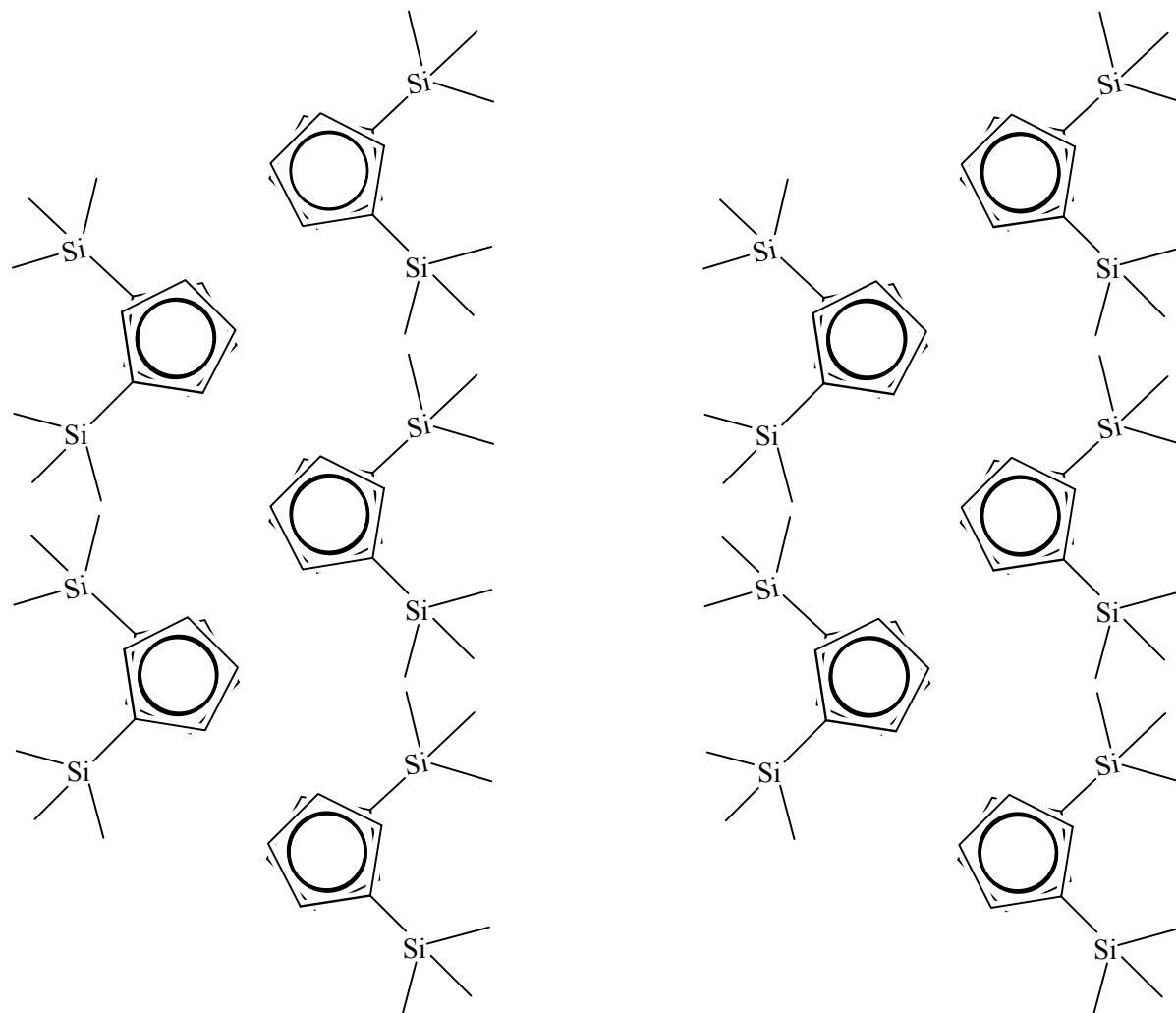


Abbildung 1.18: Festkörperstruktur von  $KC_5H_4SiMe_3$ , Aufsicht in Richtung der Stapel.

Die mit Strukturveränderungen oft einhergehenden Eigenschaftsveränderungen werden hier am Beispiel der unterschiedlichen Löslichkeiten deutlich. Während Kaliumtrimethylsilylcyclopentadienid sich sehr gut in unpolaren Solventien löst, löst sich Kaliumcyclopentadienid nicht.

## 1.2.9 Einfluß von polaren Lösungsmitteln oder Donor-Molekülen

Polare Lösungsmittel oder Substrate (Donoren) haben auf die Struktur von polymeren Cyclopentadienyl-Komplexen mit überwiegend ionischem Aufbau einen deutlichen Einfluß, was am Beispiel der Alkalimetallcyclopentadienide näher erläutert werden soll<sup>[37]</sup>.

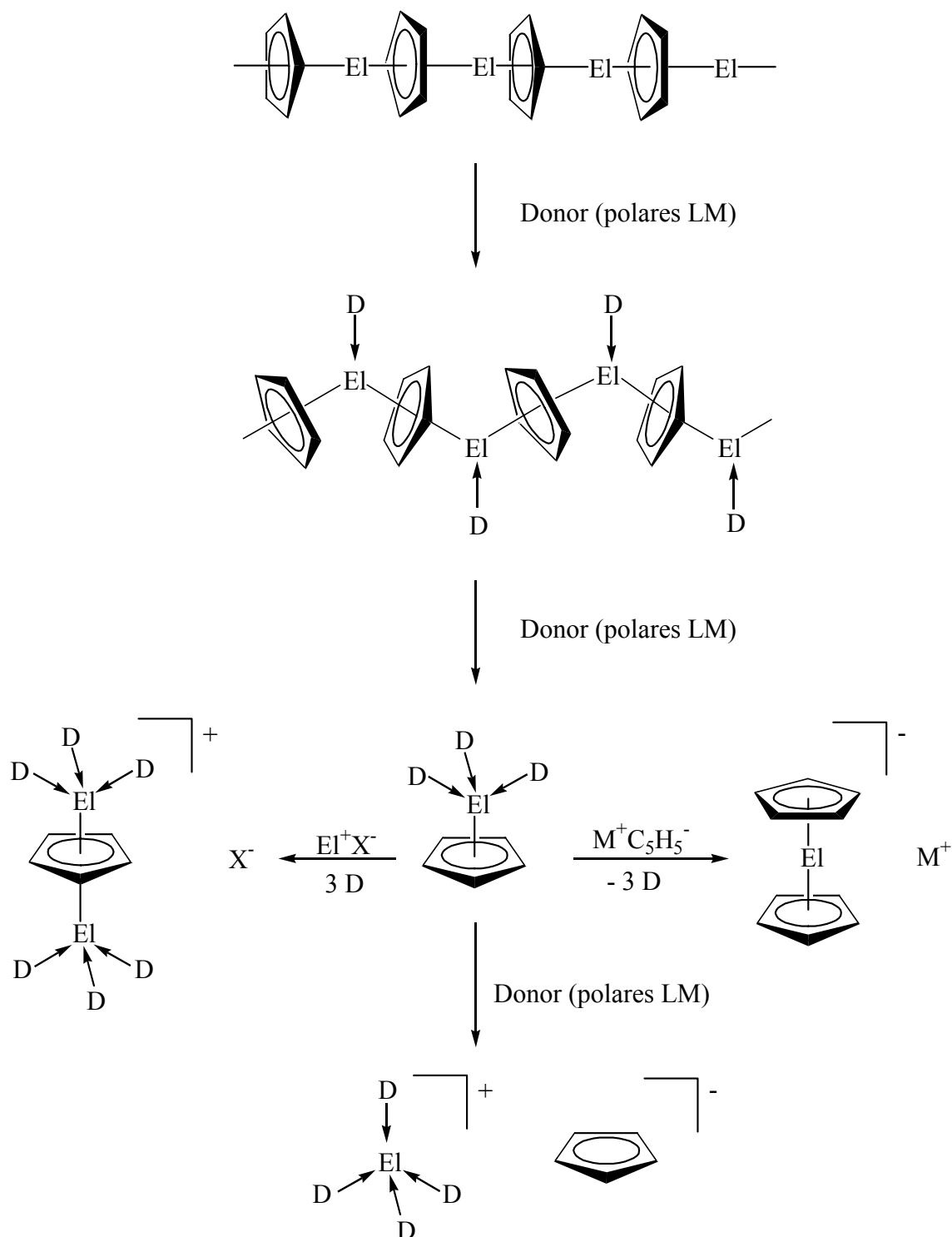


Abbildung 1.19: Abbau von polymeren Alkalimetallcyclopentadieniden  $(ElCp)_n$  durch Donor-Moleküle (polare Lösungsmittel).

Die als Supersandwich-Strukturen vorliegenden Verbindungen sind in unpolaren und nicht-donierenden Solventien unlöslich. Durch Zugabe geeigneter Donor-Moleküle kommt es zu einem nucleophilen Angriff auf die Alkalimetall-Kationen, was den Abbau von Kontakten zu benachbarten Cyclopentadienid-Anionen zur Folge hat [Abb. 1.9]. Im Falle der schwereren Alkalimetalle bleibt zwar zunächst die Supersandwich-Struktur bei Verlust der Kontakte zwischen den Stapeln erhalten, die entstehenden Komplexe sind jedoch bereits viel besser löslich. Bei weiterer Zugabe von Donoren bricht die Stapelstruktur, unter Ausbildung von Kontakt-Ionenpaaren mit Halbsandwich-Struktur, weiter auf. Ausgehend von diesen Verbindungen lassen sich kationische Komplexe mit inverser Sandwich-Struktur oder auch anionische Sandwich-Komplexe herstellen (letztere sind erst seit kurzem bekannt<sup>[58]</sup>). Das Ende des Abbaus ist erreicht, wenn Zugabe von weiteren Donoren zum vollständigen Verlust der Cp-Alkalimetall-Kontakte und damit zur Ausbildung von Solvens-getrennten Ionenpaaren mit nacktem Cp-Anion führt.

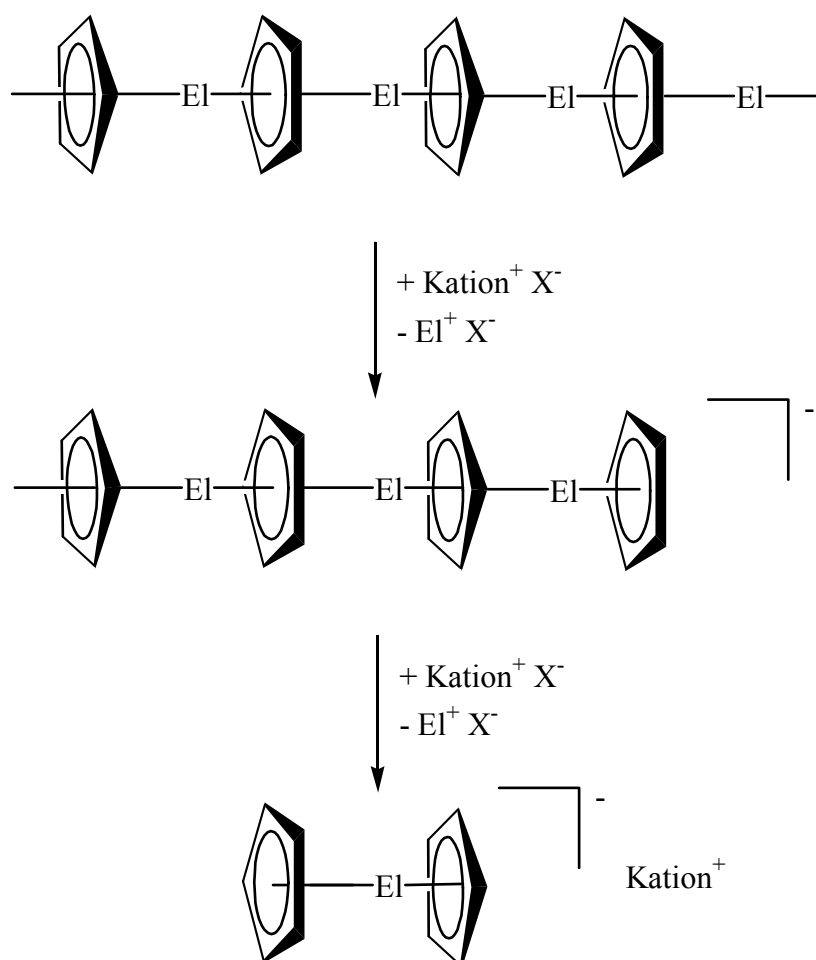


Abbildung 1.20: Abbau von polymeren Alkalimetallcyclopentadieniden durch Kationenaustausch.

## 1 Theoretische Grundlagen

Der Abbau von Supersandwich-Strukturen<sup>[59]</sup> kann auch so erfolgen, dass einige Alkalimetall-Kationen aus der polymeren Anordnung herausgelöst und durch großvolumige, gering elektrophile Kationen ersetzt werden [Abb. 1.20]. Die restlichen Alkalimetall-Kationen bleiben im Sandwich-Verband, und es kommt zur Ausbildung von anionischen Komplexen. Wie weit der Abbau erfolgt und welche Strukturen letztlich ausgebildet werden hängt in erster Linie von der optimalen Abstimmung des Raumbedarfs der kationischen und anionischen Komponenten ab.

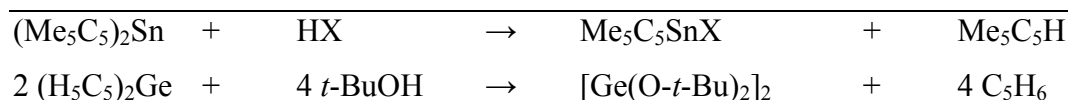
### 1.2.10 Reaktivität von Cyclopentadienyl-Komplexen

Die wichtigsten, in umfangreichen Reaktivitätsstudien an Cyclopentadienyl-Komplexen von Hauptgruppenelementen belegten Reaktionstypen, sind in Tabelle 1.3 aufgeführt.

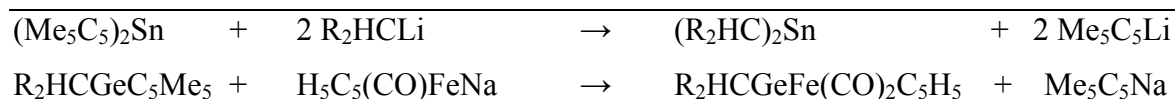
Tabelle 1.3: *Reaktionsprinzipien in der Chemie von Cyclopentadienyl-Komplexen der Hauptgruppenelemente.*

Cp-Übertragung					
$n \text{ M}^+ \text{Cp}^-$	+	$\text{ElX}_n$	$\rightarrow$	$\text{Cp}_n \text{El}$	+ $n \text{ M}^+ \text{X}^-$
$\text{Me}_5\text{C}_5\text{Sn}^+ \text{X}^-$	+	$\text{BI}_3$	$\rightarrow$	$\text{Me}_5\text{C}_5\text{BI}^+ \text{X}^-$	+ $\text{SnI}_2$
$2(\text{H}_5\text{C}_5)_2\text{Mg}$	+	$\text{Me}_2\text{Al}_2\text{Cl}_4$	$\rightarrow$	$2(\text{H}_5\text{C}_5)_2\text{AlMe}^+$	$2\text{MgCl}_2$
Cp-Austausch					
$\text{Cp}^* \text{Sn}^+ \text{BF}_4^-$	+	$(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sn}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cp}^* (\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Sn}$	+ $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Sn}^+ \text{BF}_4^-$
Thermische und / oder photochemische El-Cp-Spaltung					
$(\text{R}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}$	$\rightarrow$	$\text{Ca}$	+	$2 \text{R}_5\text{C}_5^-$	
$(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}$	$\rightarrow$	$\text{Si}$	+	$2 \text{Me}_5\text{C}_5^-$	
$(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Pb}$	$\rightarrow$	$\text{Pb}$	+	$2 \text{Me}_5\text{C}_5^-$	
Reduktive El-Cp-Spaltung ( $\text{Cp}^-$ als Fluchtgruppe)					
$(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}$	+	$2 \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Si}$	+ $2 \text{Me}_5\text{C}_5^-$

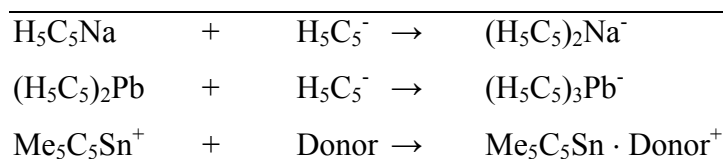
## Elektrophile Substitution (Cp<sup>-</sup> als Fluchtgruppe, evtl. über ox. Add. / red. El.)



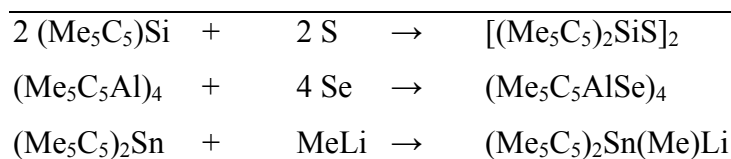
## Nucleophile Substitution (Cp<sup>-</sup> als Fluchtgruppe, evtl. über ox. Add. / red. El.)



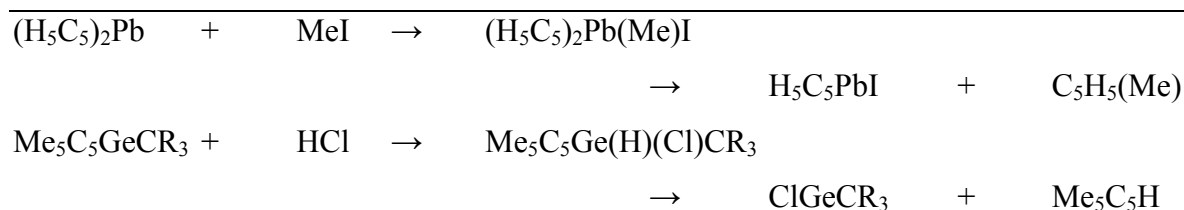
## Nucleophile Addition



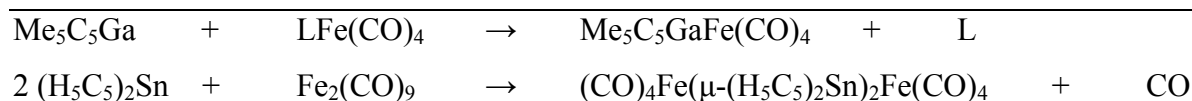
## Oxidative Addition



## Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung



## Ligandenfunktion (Lone pair als Donor)



In der Chemie von ionisch aufgebauten Komplexen stehen Metathesereaktionen unter Übertragung von Cyclopentadienid-Einheiten im Vordergrund. Da der ionische Charakter von Fall zu Fall unterschiedlich stark ausgeprägt ist, unterscheidet sich auch die Nukleophilie der jeweiligen Cyclopentadienid-Systeme, was experimentell gezielt genutzt werden kann. Diese

## 1 Theoretische Grundlagen

---

Strategie hat ein enormes präparatives Potential und findet vielfältigen Einsatz bei der Synthese von Cp-Komplexen mit Metallen aus dem p-, d- und f-Block des Periodensystems.

Eine Reihe von Sandwich-Komplexen der schwereren Erdalkalimetalle kann in der Gasphase bei höheren Temperaturen gezielt in die jeweiligen Elemente und in Cyclopentadienyl-Radikale zerlegt werden. Desweiteren ist der elektrophile Charakter ionisch oder kovalent aufgebauter Komplexe von Bedeutung, der die Synthese von anionischen Komplexen ermöglicht. Bei Komplexen mit überwiegend kovalenter El-Cp-Bindung spielen die Abspaltung, die Übertragung und der Austausch von Cp-Liganden eine wichtige Rolle. Da in vielen Fällen das Hauptgruppenelement in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt, sind auch Reaktionen unter Einbeziehung des lone pairs von Bedeutung. Bei einigen der in Tabelle 1.3 angegebenen Reaktionen lagern sich die  $\pi$ - in  $\sigma$ -gebundene Cp-Liganden um. So wird die Chemie von Decamethylsilicocen,  $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}$ , verständlich, wenn man dieses Molekül formal als ein nukleophiles Silylen mit  $\sigma$ -gebundenen Cp-Liganden betrachtet<sup>[60]</sup>. Auf der Basis der hier beschriebenen Prinzipien ergeben sich für die meisten Cp-Komplexe noch umfangreiche weitere Reaktionsmöglichkeiten.



## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

### 2.1 Metallocene des p-Blocks

#### 2.1.1 Einleitung

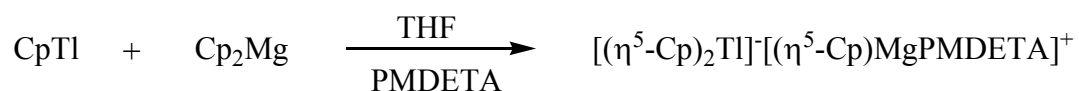
Während Metallocene der d-Block-Elemente sowie des s-Blocks hinreichend bekannt und gut untersucht sind, ist über Cyclopentadienylkomplexe des p-Blocks erst in den letzten zwei Jahrzehnten berichtet worden. Nachdem in vorangegangenen Kapiteln ein allgemeiner Überblick über Struktur, Bindungsverhältnisse und Reaktionsweisen von Cyclopentadienylverbindungen der Hauptgruppen-Elemente gegeben wurde, soll nun an konkreten Beispielen über den Kenntnisstand der Chemie von Cyclopentadienylen des p-Blocks informiert werden.

#### 2.1.2 Metallocene der Gruppe 13, 14 und 15

##### *Gruppe 13*

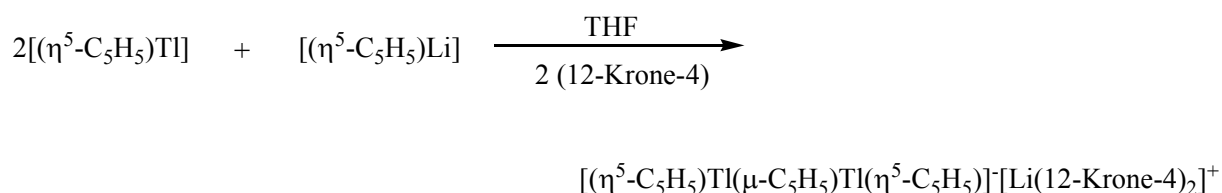
Die größte Vielfalt an Metallocen-Komplexen halten die Elemente der Gruppe 13 bereit. Genauere Betrachtung sollen aber nur diejenigen Verbindungen erfahren, die isovalent mit neutralen Sandwich-Metallocenen der Gruppe 14 und kationischen Pnictogen-Sandwich-Metallocenen sind, da diese mit 14 Valenzelektronen dem generellen MO-Schema für kovalent gebundene Sandwich-Komplexe entsprechen. Beispielsweise führt die nucleophile Addition des Cyclopentadienid-Anions an CpTl nach Gl. 2.1 entweder zum einzigartigen, gewinkelten Thallat-Sandwich-Anion  $[\text{CpMgPMD ETA}][\text{Cp}_2\text{Tl}]^{[61]}$  [Abb.1.4, Typ **3**] oder nach Gl. 2.2 zum Multidecker-Sandwich  $[\text{Cp}_3\text{Tl}_2]^{[62]}$  [Abb.1.4, Typ **5**], dessen Struktur der des  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$  entspricht<sup>[63]</sup>. Dabei lässt sich die gewinkelte Geometrie der Thallium-Derivate, anders als die der Cäsium-Verbindung, auf das Vorhandensein eines lone pairs am Thallium-Zentrum zurückführen.

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation



PMDETA = N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin

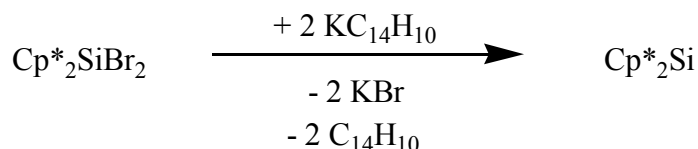
Gleichung 2.1: *Darstellung von  $[\text{CpMgPMDETA}][\text{Cp}_2\text{Tl}]$ .*



Gleichung 2.2: *Darstellung von  $[\text{Cp}_3\text{Tl}_2]^-$ .*

### Gruppe 14

Gruppe 14 repräsentiert die größte Anzahl an isolierten Hauptgruppen-Metallocenen. Dabei sind Silicocen-Derivate schlechter zugänglich als Germanocene, Stannocene und Plumbocene. Eine Erklärung hierfür findet sich möglicherweise in den Schwierigkeiten, das divalente Silicium-Zentrum zu stabilisieren. So ist  $\text{Cp}^*_2\text{Si}$  das einzige bisher isolierte Derivat<sup>[64]</sup>. Als günstiger Syntheseweg erwies sich hier die quantitativ verlaufende Umsetzung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dibromsilan mit Kaliumanthracenid<sup>[65]</sup> als reduzierendes Agens [Gl. 2.3].



Gleichung 2.3: *Darstellung von  $\text{Cp}^*_2\text{Si}$ .*

Im Festkörper liegt das Decamethylsilicocen in zwei geometrisch unterschiedlichen Formen vor. Isomer **19a** besitzt ein stereochemisch nicht aktives lone pair und zeigt zwei parallele, gestaffelt stehende Cp\*-Ringe. Die abgewinkelte Struktur des Isomers **19b** zeigt die Geometrie ( $\alpha = 25^\circ$ ,  $\beta = 155^\circ$ ), die sich bei den schweren Homologen wiederfindet [Abb. 2.1].

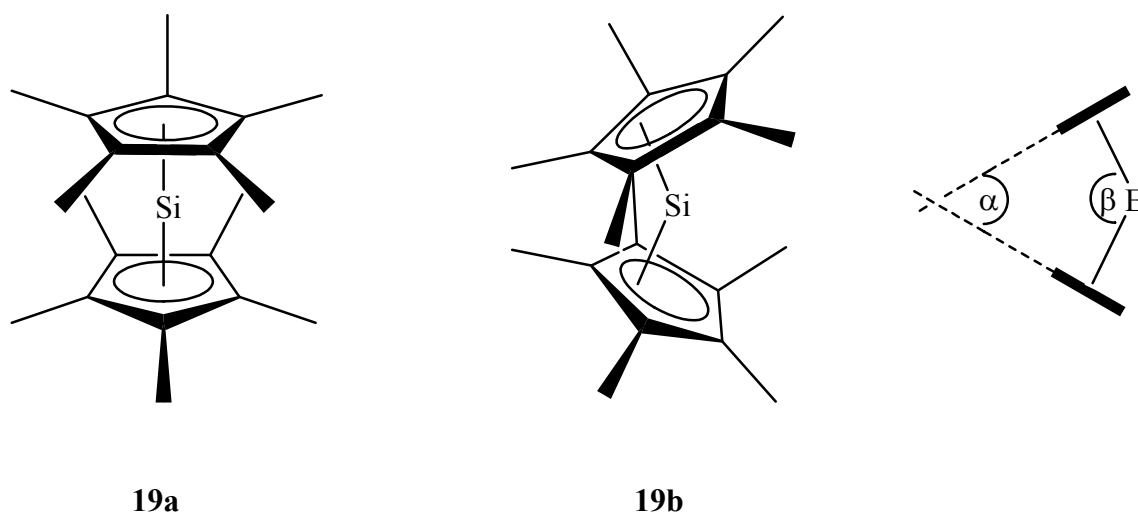


Abbildung 2.1: Strukturisomere des Silicocens und Definition der Interplanarwinkel  $\alpha$  und  $\beta$ .

Das  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, bei -403.2 ppm (nicht parallel) und bei -423.4 ppm (parallel), wobei der NMR-Shift in Lösung (-398 ppm) darauf hinweist, dass das gewinkelte Isomer vorherrscht<sup>[66]</sup>.

Sandwich-Komplexe der Gruppe 14-Elemente liegen generell in allen Phasen und auch in Lösung monomer vor. Die einzige Ausnahme bildet das Plumbocen. Es besteht aus Zick-Zack-Ketten von Blei-Atomen, die durch  $\pi$ -koordinierte Cp-Liganden miteinander verbunden sind. Jedes Blei-Atom trägt zusätzlich einen dritten, terminal gebundenen Cp-Liganden<sup>[67]</sup> [Abb. 1.4, Typ **14**]. Der größere Atomradius der schwereren Elemente erlaubt eine größere strukturelle Flexibilität, so dass die Interplanarwinkel ( $\alpha$ ) für  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}_{(\text{g})}$ <sup>[68]</sup>,  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}_{(\text{s})}$ <sup>[69]</sup> und  $\text{Cp}^*_2\text{Pb}_{(\text{s})}$ <sup>[70]</sup> signifikant größer sind als jener, der für  $\text{Cp}^*_2\text{Si}$  beobachtet wird [vergl. Tab. 2.1].

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Tabelle 2.1: Vergleich der Interplanarwinkel  $\alpha$  in  $[\circ]$  für Beispiele von Sandwich-Metallocenen der Gruppe 14 (Durchschnittswerte, wo nötig).

	<b>Ge</b>	<b>Sn</b>	<b>Pb</b>
	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
$\text{Cp}_2\text{E}$	50 <sup>[71]</sup>	46 <sup>[70]</sup>	60 <sub>(polymer)</sub> <sup>[66]</sup>
$\text{Cp}^{\text{R1}}_2\text{E}$	34 <sup>[72]</sup>	50 <sup>[72]</sup>	45 <sub>(g)</sub> <sup>[73]</sup>
$\text{Cp}^*_2\text{E}$	22 <sup>[68]</sup>	36 <sup>[69]</sup>	37 <sup>[70]</sup>
$\text{Cp}^{\text{R2}}_2\text{E}$	31 <sup>[74,75]</sup>	33 <sup>[75]</sup>	33 <sup>[75]</sup>
$\text{Cp}^{\text{R3}}_2\text{E}$	-	0 <sup>[76]</sup>	0 <sup>[77]</sup>

R1 = Methyl-

R2 = Pentabenzyl-

R3 = Tetramethyl-(di-*tert*-buthylmethylsilyl)-

Der Interplanarwinkel  $\alpha$  ist sensibel gegenüber sterischen Einflüssen. So ist er kleiner für Komplexe, die mit sterisch überladenen Cp-Liganden versehen sind. In manchen Fällen ist das Substitutionsmuster so bestimmend, dass eine parallele Anordnung der Cp-Ringe gefunden wird, wie zum Beispiel bei den Verbindungen  $\text{Cp}^{\text{Pentaisopropyl}}_2\text{Sn}$ <sup>[78]</sup> und  $\text{Cp}^{\text{Pentaphenyl}}_2\text{Sn}$ <sup>[79]</sup>. Dabei ist der Einfluß sperriger Substituenten auf die Molekülgeometrie schwer einzuschätzen. Beispielsweise verfügt  $\text{Cp}^{\text{Tetraisopropyl}}_2\text{Sn}$  über eine gewinkelte Sandwichstruktur ( $\alpha = 28^\circ$ , Abstand  $d(\text{Cp}^{\text{Tetraisopropyl}}-\text{Sn}) = 242 \text{ pm}$ <sup>[80]</sup>), während das anscheinend sterisch weniger beladene  $\text{Cp}^{\text{Triisopropyl}}_2\text{Pb}$  eine Parallelstellung der Cp-Ringe aufweist<sup>[49]</sup> und den größeren Element-Cp<sup>Triisopropyl</sup>-Abstand von  $d = 247 \text{ pm}$  besitzt.  $\text{Cp}^{\text{Tetramethyl-(di-tert-buthylmethylsilyl)}}_2\text{Sn}$ <sup>[76]</sup> und  $\text{Cp}^{\text{Tetramethyl-(di-tert-buthylmethylsilyl)}}_2\text{Pb}$ <sup>[77]</sup> besitzen ebenso, trotz geringerem räumlichen Anspruchs der Substituenten, parallel angeordnete Cp-Ringe, woraus man schlussfolgern darf, dass das lone pair am Element-Zentrum stereochemisch inaktiv ist. Im unterschiedlich substituierten Komplex  $\text{Cp}^{\text{Pentaphenyl}}\text{SnCp}$  sind die Ringe bemerkenswerterweise nicht parallel angeordnet ( $\alpha = 43^\circ$ )<sup>[79]</sup>, was mit dem Nachlassen der sterischen Beanspruchung im Vergleich zum  $\text{Cp}^{\text{Pentaphenyl}}_2\text{Sn}$  konsistiert. Die strukturelle Flexibilität von Sandwich-Metallo-

enen der schwereren Elemente wird weiterhin durch das Einführen von auxiliären Chelat-Liganden, zum Beispiel beim  $\text{Cp}_2\text{Pb}$ , demonstriert [Abb. 2.2]<sup>[81]</sup>:

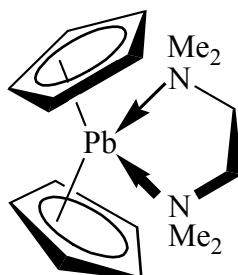


Abbildung 2.2: Beispiel eines Metallocen-Komplexes mit einem Chelat-Liganden.

### Gruppe 15

Während Röntgenstrukturanalysen von Komplexen mit drei Cp-Liganden, z. B.  $\text{Cp}_3\text{Sb}$ <sup>[82]</sup> und  $\text{Cp}_3\text{Bi}$ <sup>[83]</sup>, eine deutliche  $\sigma$ -Anbindung der Cp-Liganden aufweisen, findet sich für Verbindungen der höheren Homologen mit einem oder zwei Cp-Liganden ( $\text{Cp}_2\text{ECl}$  oder  $\text{CpECl}_2$ ) die  $\pi$ -Koordination. So zeigt die Festkörperstruktur von  $\text{Cp}^{\text{Tri-tert.-butyl}}_2\text{BiCl}$  eine beinahe parallele Anordnung der Ringsubstituenten ( $\alpha = 18^\circ$ ). Durch das Ausscheren des Bismuts aus der  $\text{Cp}_1$  -  $\text{Cp}_2$  -Achse beträgt  $\beta = 145^\circ$ <sup>[84]</sup> [Abb. 2.3].

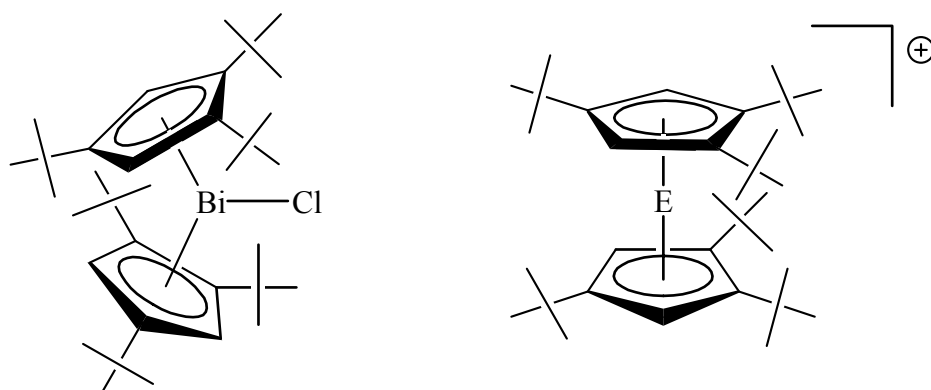


Abbildung 2.3: Festkörperstruktur des  $\text{Cp}^{\text{Tri-tert.-butyl}}_2\text{BiCl}$  und des Kations  $(\text{Cp}^{\text{Tri-tert.-butyl}}_2\text{Bi})^+$ ; ( $E = \text{Sb}$  oder  $\text{Bi}$ ).

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Kationische Sandwich-Metallocene weisen eine große Bandbreite von gewinkelten hin zu parallelen Anordnungen auf. Übereinstimmend mit den Untersuchungen über neutrale Gruppe-14-Derivate erzwingen sterisch überladene Cp-Liganden eher parallele Anordnungen wie z. B. im Falle von  $[\text{Cp}^{\text{Tri-tert.-butyl}}_2\text{Sb}][\text{AlCl}_4]^{[85]}$  ( $\alpha = 12^\circ$ ) und  $[\text{Cp}^{\text{Tri-tert.-butyl}}_2\text{Bi}][\text{AlCl}_4]^{[86]}$  ( $\alpha = 10^\circ$ ) [Abb. 2.3], während die Strukturen von  $[\text{Cp}^*_2\text{As}][\text{BF}_4]^{[87]}$  ( $\alpha = 36^\circ$ ) und  $[\text{Cp}^*_2\text{Sb}][\text{AlI}_4]^{[86]}$  ( $\alpha = 36^\circ$ ) [Abb. 2.4] gewinkelt sind. Die beiden letztgenannten Verbindungen verfügen über die gemeine Anordnung des Elementes zur Cp-E-Cp-Achse. Allerdings zeigt die Röntgenstrukturanalyse des Arsenderivats, dass die Cp-Liganden nicht ideal  $\eta^5$  gebunden sind, vielmehr eine Verzerrung in Richtung *di*- und *tri*-hapto-Koordination aufweisen. Die Antimon-Verbindung besitzt zudem noch eine signifikante kovalente Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom und einem Iodatom des Tetraiodoaluminat-Anions [Abb. 2.4].

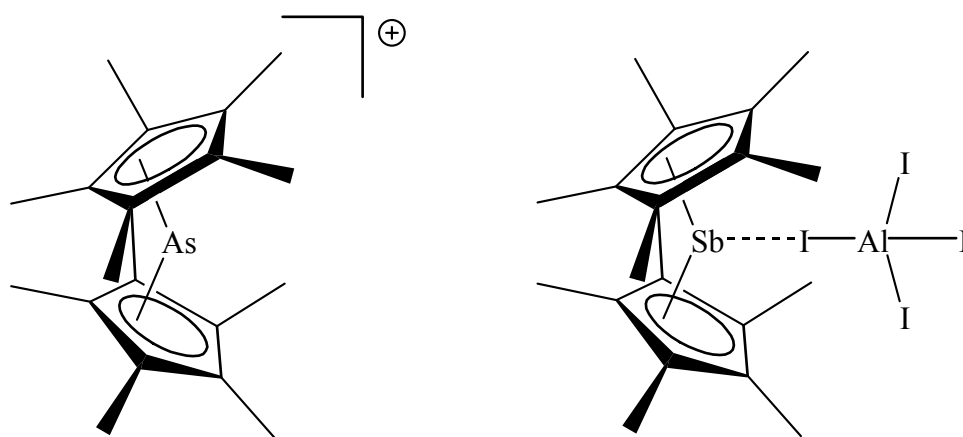


Abbildung 2.4: Festkörperstrukturen von  $[\text{Cp}^*_2\text{As}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{Cp}^*_2\text{Sb}][\text{AlI}_4]$ .

### Gruppe 16

Die Existenz von Metallocenen der Gruppe 16 ist nicht zu erwarten. Die Verbindungen  $\text{Cp}^*_2\text{S}^{[88]}$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Se}^{[89]}$  sind bekannt und charakterisiert, jedoch sind die Cp-Liganden eindeutig  $\sigma$ -gebunden [Abb. 2.5].

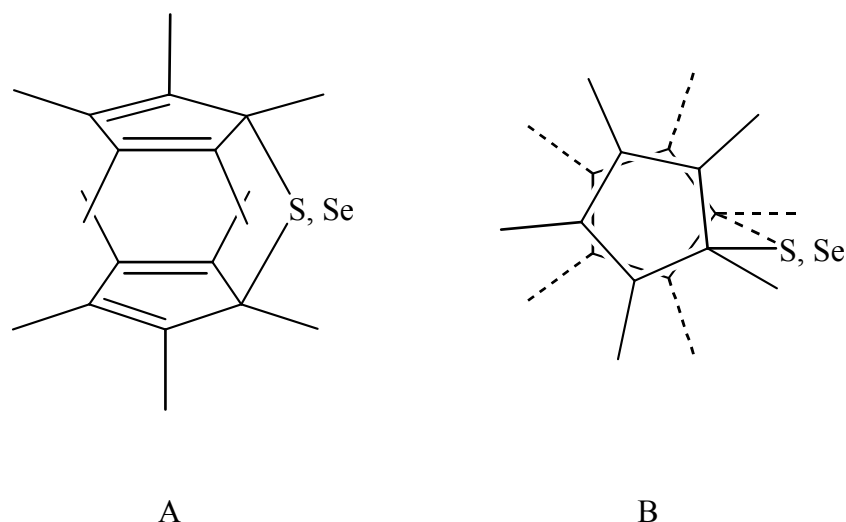


Abbildung 2.5: Festkörperstrukturen von  $\text{Cp}^*_2\text{S}$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Se}$  (Cp-Ringe in Seitenansicht (A) und Draufsicht (B)).

Aus theoretischer Sicht kann eine perhapto-Anbindung des Cp-Liganden angenommen werden, wenn die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen des Ringes mit den Valenzelektronen des Elementes 14 ergibt, eine Voraussetzung, die zum Beispiel ein Dikation  $[\text{S}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^{2+}$  erfüllen würde. Jedoch hat sich gezeigt, dass bei Oxidationsversuchen das carbocyclische Ringsystem und nicht der Schwefel angegriffen wird. Die einzige Verbindung, die als Beispiel für eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit Schwefel betrachtet werden kann, ist das Kation in der ionischen Verbindung  $[\text{TAS-Cp-TAS}][\text{Cp}]^{[90]}$  [Abb. 2.6]. Eine Zusammenfassung von Elementen des p-Blocks, welche isoelektronische Metallocene ausbilden, gibt Abbildung 2.7.

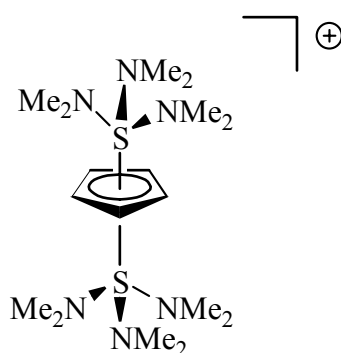


Abbildung 2.6: Struktur des Bis(trisdimethylaminosulfonium)-cyclopentadienyl-Kations.

B <sup>-</sup>	C	N <sup>+</sup>	
Al <sup>-</sup>	Si	P <sup>+</sup>	S <sup>2+</sup>
Ga <sup>-</sup>	Ge	As <sup>+</sup>	Se <sup>2+</sup>
In <sup>-</sup>	Sn	Sb <sup>+</sup>	
Tl <sup>-</sup>	Pb	Bi <sup>+</sup>	

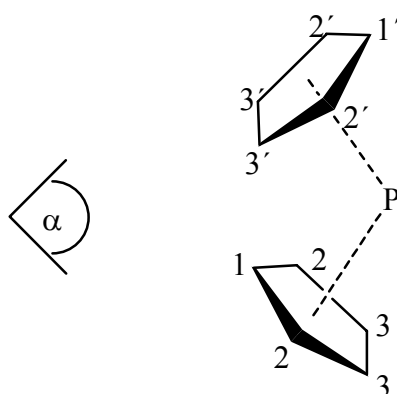
Abbildung 2.7: Metallocene mit isoelektronischen Elementen des *p*-Blocks (bekannte Verbindungen grau unterlegt).

Wie bereits erwähnt, ist das Carbocen, (H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C, ein Sandwich-Komplex mit zweiwertigem Kohlenstoff als Zentralatom, bis heute unbekannt und nach bisherigen Erkenntnissen auch nicht darstellbar. Gleiches gilt für das ebenfalls noch unbekannte, isoelektronische stickstoffhaltige Kation (H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>. Auf den aktuellen Kenntnisstand von Chemie, Struktur und Bindung der Phosphor-Metallocene wird im Folgenden näher eingegangen.

### 2.1.3 Quantenchemische Berechnungen am Cp<sub>2</sub>P<sup>+</sup>-Kation

Mitte der achtziger Jahre wurden von *Schaefer III et al.* ab initio-Studien am hypothetischen Grundsystem Cp<sub>2</sub>P<sup>+</sup> durchgeführt<sup>[91]</sup>. Die Rechnungen, welche auf STO-3G\*- bzw. DZ+d SCF-Niveau basieren, weisen für das Phosphocenium-Ion eine η<sup>2</sup>/η<sup>1</sup>-Koordination mit einer C<sub>s</sub>-Symmetrie aus. Ein Vergleich mit dem Cp<sub>2</sub>As<sup>+</sup>-Kation (η<sup>3</sup>/η<sup>2</sup>) zeigt die fortschreitende Abweichung von der idealen η<sup>5</sup>-Anbindung: Während für das Arsen-Metalloccen ein Interplanarwinkel von α = 36° gefunden wird, errechnet sich für den Phosphor-Sandwich ein Winkel von α = 111°, wobei ein nichtbindendes lone pair-MO von stereochemischer Relevanz nicht ausweisbar ist [Abb. 2.8].





$C_s$ , point-to-edge-Geometrie

Abbildung 2.8: Errechnete Struktur des Phosphocenium-Ions nach Schaefer III et al. Die Cp-Ringe stehen gestaffelt.

Auf den Studien von Schaefer III aufbauend wurden im Arbeitskreis Rechnungen auf erhöhtem Niveau (MP2/6-31g\*)<sup>[92]</sup> durchgeführt. Dabei decken sich die Ergebnisse bezüglich des energieärmsten Isomers mit jenen von Schaefer III. Die berechneten C-C-Bindungslängen liegen ebenfalls in ähnlichen Bereichen, wohingegen die P-C-Abstände, besonders des  $\eta^2$ -gebundenen Cp-Liganden, deutlich aufgeweitet sind [Abb. 2.9]. Darüber hinaus wurde auch die Ladungsverteilung im Kation bestimmt [Abb. 2.10].

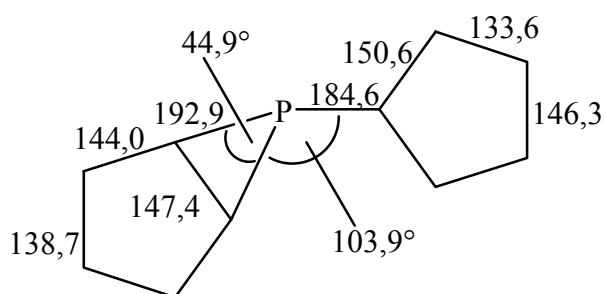


Abbildung 2.9: Errechnete Bindungslängen [pm] und -winkel<sup>[92]</sup>.

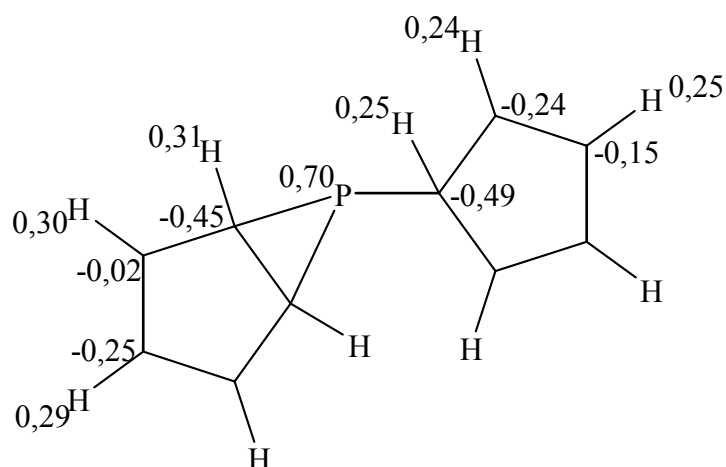


Abbildung 2.10: Verteilung der Partialladungen innerhalb des Moleküls.

### 2.1.4 Ergebnisse vorangegangener Untersuchungen zur Darstellung des $\text{Cp}^*_2\text{P}^+$

Studien über Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan-Verbindungen waren bereits Gegenstand vorangegangener Dissertationen im Arbeitskreis<sup>[92,93]</sup>. Untersucht wurde dabei die Synthese eines Phospheniumkations über die Umsetzung von Halogen-bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphanen mit Lewis-Säuren zur Halogenid-Abstraktion [Abb. 2.11].

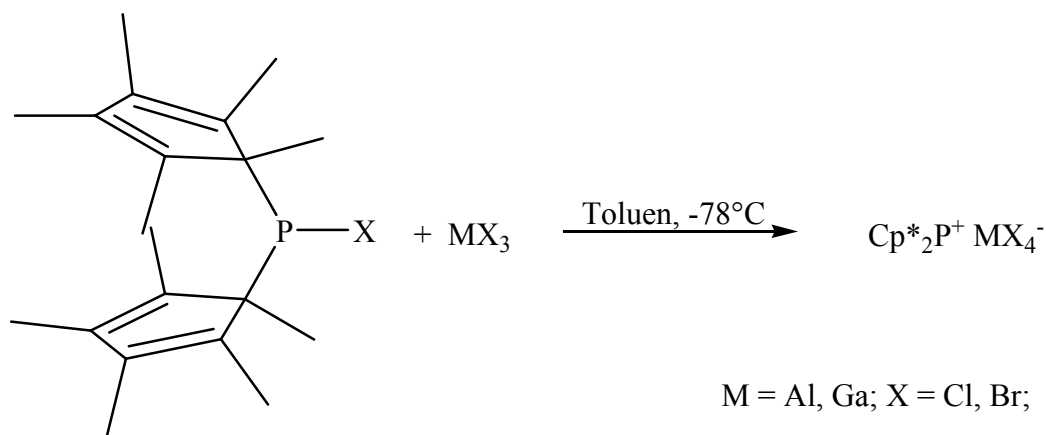


Abbildung 2.11: Potentieller Syntheseweg zur Darstellung eines Phospheniumkations.

Dabei erhält man bei Raumtemperatur zwei flüssige Phasen, und nach dem Entfernen des Lösemittels fällt ein rotbrauner, wachsartiger Rückstand an. Multinukleare NMR-Untersuchungen an der spezifisch schwereren Phase führten zu den in Tab. 2.2 zusammengefaßten Ergebnissen:

Tabelle 2.2: NMR-Daten ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ) der durch Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{P}\text{Cl}$  mit  $\text{AlCl}_3$  erhaltenen Reaktionslösung.

NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	Verschiebungswerte $\delta$ (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz)
$^{31}\text{P}$	+ 4,4 (s)
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$	133,0 (d, $J_{\text{CP}}$ : 6,4 Hz); 11,3 (s)
$^1\text{H}$	1,72 (d, $J_{\text{HP}}$ : 1,7 Hz)
$^{27}\text{Al}$	101,6 (s)

Für die Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{P}\text{Cl}$  mit Aluminiumtrichlorid zeigt das Protonenresonanzspektrum bei Raumtemperatur nur ein Signal, was für das Vorliegen einer Verbindung mit fluktuierenden Bindungen spricht. Diese Beobachtung wird durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt, da auch hier die Resonanzen für die verschiedenen Ringkohlenstoffatome und Methylgruppen jeweils zusammenfallen. Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal im typischen Bereich für Tetrachloroaluminat-Anionen. Da die Halbwertsbreite des Signals ( $B_{1/2}$ : 330 Hz) nicht für ein diskretes Anion spricht, können die gesammelten Daten für die Bildung eines Gleichgewichts zwischen einer Additionsverbindung<sup>[94]</sup> und einem Salz interpretiert werden [Gl. 2.4].



Gleichung 2.4: Gleichgewichtszustand des Reaktionsproduktes mit koordinativer und ionischer Bindung.

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

---

Synthesevarianten, die vom Bis(cyclopentadienyl)bromphosphan ausgingen und/oder die Umsetzungen mit anderen Lewis-Säuren, führten zu vergleichbaren Ergebnissen. Versuche, die Produkte in kristalliner Form zu isolieren, blieben bislang erfolglos.

### 2.2 Strategien zur Gewinnung von Einkristallen

Zur Vertiefung der Kenntnisse über Struktur und Bindung von Phosphenium-Verbindungen war die Durchführung einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse notwendige Voraussetzung. Bei den Züchtungsversuchen zur Gewinnung der hierzu benötigten Einkristalle wurde wie folgt vorgegangen:

- ⇒ Variation des Lösungsmittels,
- ⇒ Einführung von Anionen unterschiedlicher Koordinationsstärke,
- ⇒ Änderung des Substitutionsmusters am Cyclopentadienyl-Liganden.

#### 2.2.1 Lösungsmittelvariationen

In den meisten Fällen hat sich zur Darstellung von Phospheniumkationen das Methylenchlorid als Lösungsmittel bewährt<sup>[95]</sup>. Es ist aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante in der Lage, sowohl die Lewis-Säure als auch das entstehende Salz ausreichend zu solvatisieren. Bei dem System  $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist, wie Arbeiten von *Bock et al.* gezeigt haben, zu berücksichtigen, dass es auch als Oxidationsmittel wirken kann<sup>[96,97]</sup>. Eigene Kristallisationsversuche zeigten, dass sowohl Methylenchlorid als auch Acetonitril die aciden Wasserstoffatome der in 2-Position befindlichen Methylgruppe aktivieren und so die Umlagerung zum stabileren Phosphonium-Kation **20** katalysieren [Abb. 2.12].

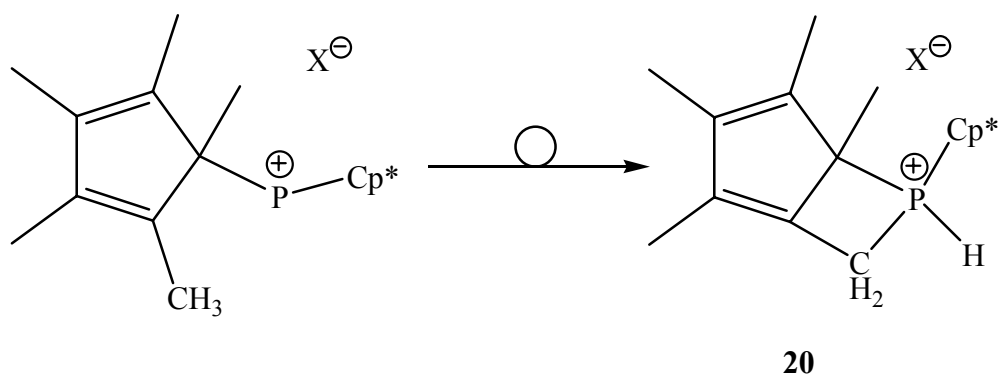


Abbildung 2.12: Umlagerung vom Phospheniumion zum Phosphoniumion **20**.

In einer Reihe von Ausnahmefällen hat sich Toluol als alternatives Solvens bewährt<sup>[98]</sup>. Bedingt durch die geringe Löslichkeit der Edukte in diesem Lösungsmittel bleibt die erwünschte Halogenid-Abstraktion aber im Regelfall aus. Hinzu kommt, wie im Folgenden noch gezeigt, dass auch Toluol zur Methylgruppenaktivierung beiträgt und so die elektrophile Insertion zum Phosphonium-Kation **20** katalysieren kann.

Wasserstofffreie Lösungsmittel, wie perfluoriertes Benzen und Dichlordifluormethan, führen zwar zur nebenproduktfreien Umsetzung, doch erhält man auch hier nicht zur Kristallisation zu bringende Feststoffe oder Wachse.

Versuche, das Phospheniumkation unter Verzicht eines Lösungsmittels in der Schmelze zu synthetisieren und aus dieser Einkristalle zu gewinnen, blieben ebenfalls erfolglos und führten aufgrund der Reaktionsbedingungen zu einer Vielzahl von Nebenprodukten. In Tabelle 2.3 sind diese Ergebnisse nochmals zusammengestellt:

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Tabelle 2.3: *Ergebnisse von Lösungs- und Kristallisationsversuchen.*

Pentan, <i>n</i> -Hexan, DME, Ether, THF	Bildung von Produktgemischen
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CN, Toluol	CH-Aktivierung am Cp*-Liganden, Bildung von Phosphoniumsalzen
C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> , CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Rotes Wachs
Schmelze	Rotes Wachs, Nebenprodukte

### 2.2.2 Schwach koordinierende Anionen

Salze mit synthetisch attraktiven Anionen müssen präparativ gut zugänglich, gut löslich, oxidationsstabil, schwach basisch und chemisch inert sein, um reaktive Spezies zu stabilisieren. Zur Stabilisierung „nackter“ Kationen gibt es die „klassischen“, schwach koordinierende Anionen, welche die Typen wie  $AlX_4^-$  ( $X = Cl, Br, I$ ),  $BF_4^-$ ,  $SO_3R^-$  ( $R = F, CF_3, C_4F_9$ ) oder  $MF_6^-$  ( $M = P, As, Sb$ ) umfassen. Übersichten dazu finden sich in der aktuellen Literatur<sup>[99,100,101]</sup>.

Neuere, sehr erfolgreiche Forschungsvorhaben befassen sich mit einer neuen Generation von Anionen<sup>[102,103]</sup>. Zu den bereits etablierten Vertretern gehören z. B. halogenierte und trifluormethylierte Carboranate  $CB_{11}X_nH_{12-n}^-$  ( $n = 1-12$ ,  $X = F, Cl, Br, I, CH_3, CF_3$ )<sup>[104,105,106,107,108,109]</sup> sowie poly- oder perfluorierte Alkoxyaluminate des Typs  $Al(OR_F)_4^-$  [ $OR_F = OC(H)(CF_3)_2, OC(CH_3)(CF_3)_2, OC(CF_3)_3$ ]<sup>[110,111]</sup>. Im Gegensatz zu den normalerweise hydrolyseempfindlichen Aluminaten ist das  $Al[OC(CF_3)_3]_4^-$ -Anion in 35%iger  $HNO_3$  stabil<sup>[110]</sup>. Die poly- und perfluorierten aliphatischen Alkoxyliganden  $OR_F$  erzeugen annähernd sphärische Anionen mit einer glatten, quasi „teflonbeschichteten“ Anionenoberfläche, die nur aus  $CF_3$ -Gruppen gebildet wird. Eine genaue Analyse der Festkörperstrukturen einer Reihe von Silbersalzen schwach koordinierender Anionen zeigte, dass das  $Al[OC(CF_3)_3]_4^-$ -Anion mindestens genauso schwach basisch ist, wie *Reeds*  $CB_{11}Cl_6H_6^-$ -Anion, welches momentan den Titel „Least Coordinating Anion“ trägt<sup>[102]</sup>.

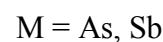
Solch neue, „moderne Anionen“ werden benötigt, da einige Kationen alle bisher zu ihrer Stabilisierung eingesetzten Anionen zersetzt haben, oder aber bestimmte schwach koordinierende

Anionen schwer zugänglich sind. Dabei sind schwach koordinierende Anionen von großer technischer Bedeutung, so z. B. bei der metallocenkatalysierten Olefin-Polymerisation oder als Elektrolyte bei der Lithium-Ionen-Batterie.

### 2.2.2.1 Reaktionen mit klassischen Anionen

#### Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PF}$ mit $\text{BF}_3$

Angespornt von der Darstellung des  $\text{Cp}^*_2\text{As}^+$  und des  $\text{Cp}^*_2\text{Sb}^{+}$ <sup>[87,112]</sup> durch die Umsetzung der entsprechenden Fluorverbindungen mit Bortrifluorid als Lewis-Säure wurde im Arbeitskreis<sup>[92]</sup> die Darstellung des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phospheniumkations auf gleichem Wege versucht [Gl. 2.5].



Gleichung 2.5: *Darstellung der Kationen  $\text{Cp}^*_2\text{As}^+$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Sb}^+$ .*

Bei der Umsetzung des Fluor-bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphans mit  $\text{BF}_3$  bei  $-78^\circ\text{C}$  kommt es jedoch zur Bildung einer Vielzahl verschiedenartiger Reaktionsprodukte. So werden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum vorzugsweise fluorreiche Phosphane detektiert, die anhand der charakteristischen P-F-Kopplungen identifiziert werden können. Dazu gehören u. a.  $\text{PF}_3$ ,  $\text{Cp}^*\text{PF}_2$  und  $\text{Cp}^*\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ . Die beobachtete Produktbildung legt nahe, dass bei der Umsetzung bevorzugt die P-C-Bindung, und nicht wie gewünscht, die P-F-Bindung gespalten wird.

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

### Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{P}\text{Cl}$ mit $\text{AgCOOCF}_3$ , $\text{AgAsF}_6$ , $\text{AgSbF}_6$ und $\text{AgPF}_6$

Die Umsetzung mit dem klassischen Silbersalz-Anion  $\text{AgCOOCF}_3$  führt, ebenso wie die  $\text{AgMF}_6$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{P}$ ) unter  $\text{C} \rightarrow \text{P}$ -Protonenwanderung zum schon erwähnten Phosphenium-Ion **20** [Abb. 2.12, 2.13].

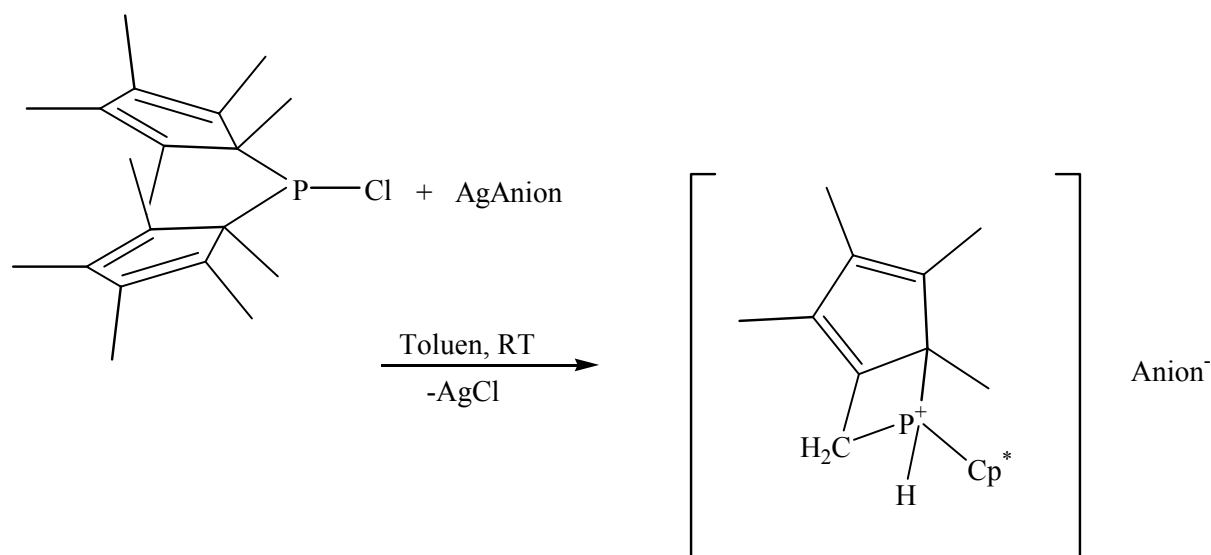


Abbildung 2.13: Darstellung der Phospheniumsalze **21** - **24**.

Wie Cowley<sup>[113]</sup> und Mitarbeiter schon früher zeigen konnten sind Verbindungen, die am Phosphenium-Ion neben dem  $\text{Cp}^*$ -Liganden einen Alkylrest als Zweitliganden tragen, in Lösung nur begrenzt stabil. So reagieren carbenanalogue Spezies mit  $^t\text{Bu}$ - und  $\text{Tms}_2\text{HC}$ -substituierten Ionen unter Insertion und Bildung eines Phosphenium-Ions. Diese Umwandlung lässt sich anhand der typischen PH-Direktkopplungskonstanten ( $^1J_{\text{PH}} \geq 500 \text{ Hz}$ ) gut im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum verfolgen. In Tabelle 2.4 sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungswerte der neu erhaltenen Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Verbindungen und die dazugehörigen  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungen zusammengestellt:



## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Tabelle 2.4:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungswerte und  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungen.

Gegenion	Verschiebungswerte $\delta$ und Kopplungskonstanten
$\text{CF}_3\text{COO}^-$	45,1 ppm (d, $^1J_{\text{PH}}$ : 455 Hz) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{AsF}_6^-$	59,3 ppm (d, $^1J_{\text{PH}}$ : 528 Hz) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{SbF}_6^-$	57,1 ppm (d, $^1J_{\text{PH}}$ : 537 Hz) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{PF}_6^-$	58,1 ppm (d, $^1J_{\text{PH}}$ : 469 Hz) (Toluen)

### Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit $\text{SbCl}_5$

Viele schwach koordinierende Anionen sind selbst Lewis-säure/-base-Addukte eines höherstehenden Nucleophils, wie z. B.  $\text{SbCl}_6^- \rightarrow \text{SbCl}_5 + \text{Cl}^-$ . Die Kapazität dieser Säure als inertes Gegenion zu reagieren ist immer durch die Konkurrenzreaktion des Nucleophils (z. B.  $\text{Cl}^-$ ) limitiert. So reagiert  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit Antimonpentachlorid bei  $-78^\circ\text{C}$  zum Phosphenium-Ion ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum: -10,7 ppm), um sich dann in der Konkurrenzreaktion des Nucleophils bei höheren Temperaturen zum  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  umzusetzen (130.4 ppm bei RT).

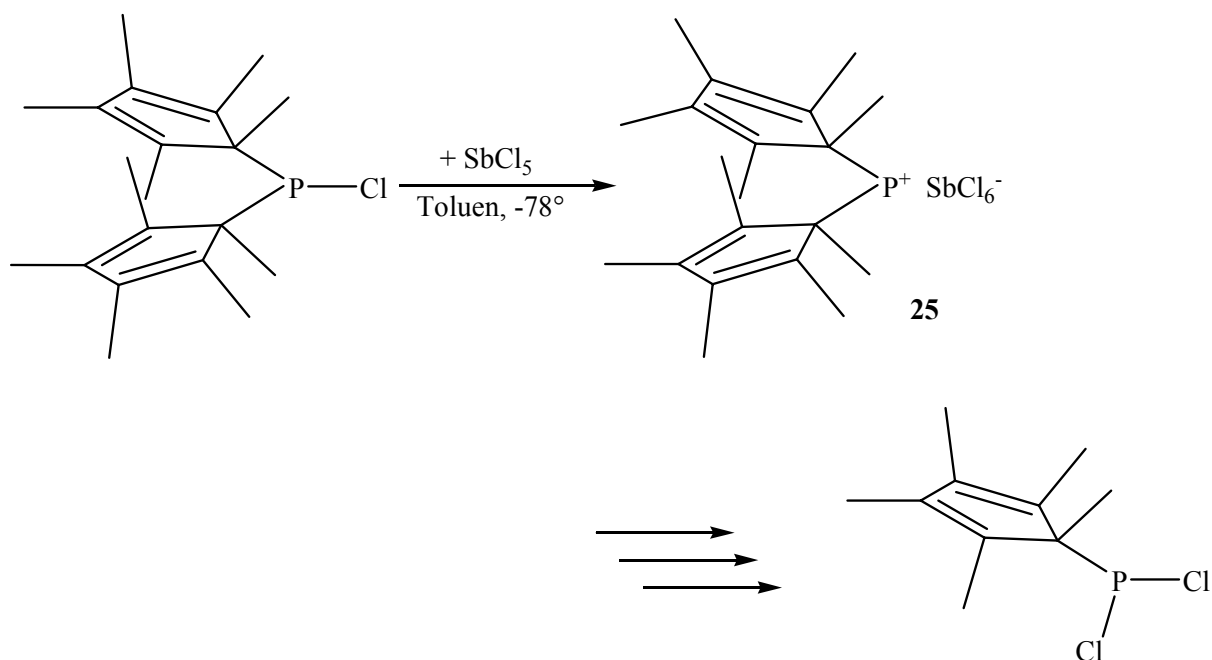
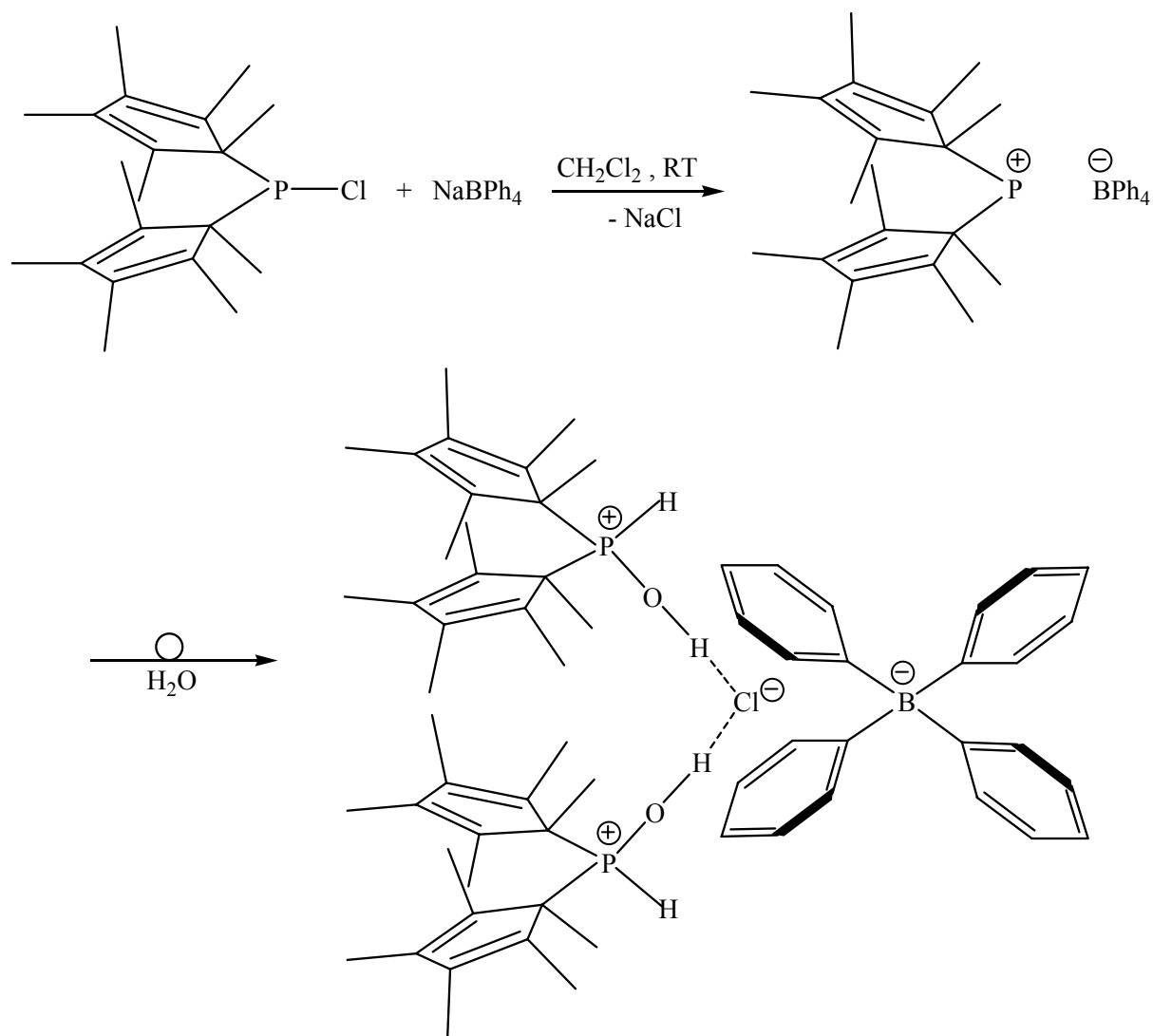


Abbildung 2.14: Umsetzung des  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit der Lewis-Säure  $\text{SbCl}_5$ .

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

### Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{P}\text{Cl}$ mit $\text{NaBPh}_4$

Als letztes Beispiel einer Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{P}\text{Cl}$  mit Salzen klassischer Anionen sei nachfolgend die Umsetzung mit Natriumtetraphenylborat näher beschrieben. Zur Durchführung der Reaktion wurden die Edukte in Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur äquimolar umgesetzt [Abb. 2.15].



26

Abbildung 2.15: Bildung des Phospheniumions durch Umsetzung mit  $\text{NaBPh}_4$  und Weiterreaktion durch Anwesenheit von Wasserspuren.

Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde überraschend festgestellt, dass sich weder das angestrebte Phosphenium-Kation noch ein Phospheniumion des Strukturtyps **20/21** gebildet

hatten. Als Reaktionsprodukt wurde stattdessen Verbindung **26** isoliert, deren Struktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Die Strukturverfeinerung der erhaltenen Daten führte jedoch zu einem unbefriedigenden Gütefaktor. Für die Bildung dieser Verbindung spricht auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, das ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 41.8$  ppm und einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PH}} = 444$  Hz aufweist. Die chemischen Verschiebungen korrelieren sehr gut mit den Werten, die für die Verbindung  $\text{Cp}^*_2\text{P}(\text{H})\text{O}^{[93]}$  gefunden wurden:  $\delta = 37.2$  ppm;  $^1J_{\text{PH}} = 434$  Hz im gleichen Lösungsmittel ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Zum Mechanismus des ungewöhnlichen Reaktionsverlaufs nach Abb. 2.15 können aufgrund fehlender Daten naturgemäß nur wenige Aussagen gemacht werden. Sicher ist, dass der Verlauf maßgeblich durch die im  $\text{NaBPh}_4$  enthaltenen Wasserspuren beeinflusst wird: Der Wasserstofftransfer erfolgt hier nicht wie im wasserfreien Milieu von einer Methylgruppe des  $\text{Cp}^*$ -Liganden auf das P-Atom, sondern über die (acidere) H-Atome der Wassermoleküle. Die Ausbildung einer stabilen Bis-phosponium-Struktur **26** dürfte zusätzlich durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt werden (Versuche, das Natrium-tetraphenylborat mittels Dimethylformamid zu trocknen, blieben erfolglos).

### 2.2.2.2 Reaktionen mit „nicht-klassischen“ Anionen

#### Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit $\text{LiAl}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4$

Erste Umsetzungen mit nicht-klassischen Anionen führten zu einem unerwarteten Ergebnis. Bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit  $\text{LiAl}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4$  in Toluol erwies sich zum einen der fluoridierte Alkoxyrest des Anions als starkes Nucleophil, das das Phosphan angriff, zum anderen fand eine Diels-Alder-Umlagerung der  $\text{Cp}^*$ -Liganden statt, eine Reaktion, die bei substituierten Cp-Resten selten zu beobachten ist [Abb. 2.16].

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

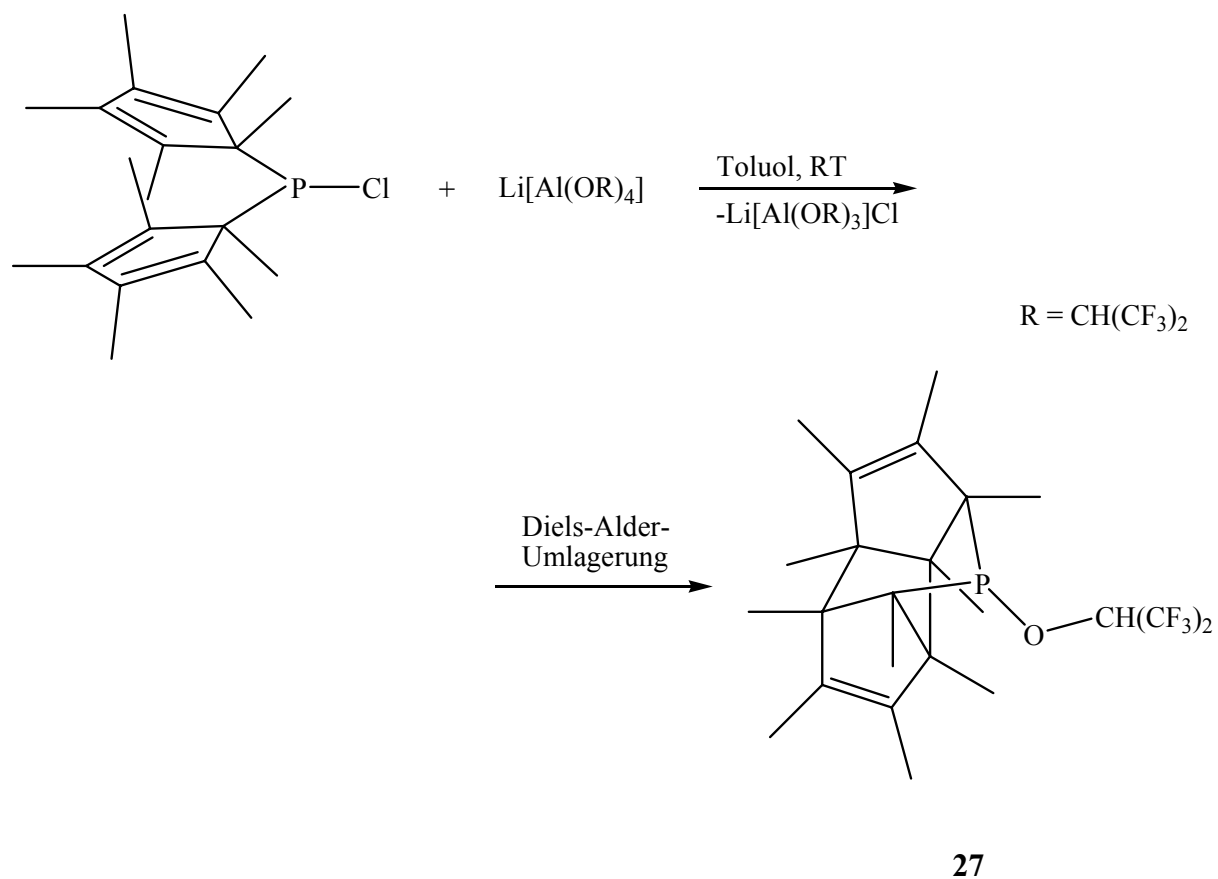


Abbildung 2.16: Reaktion des  $Cp^*_2P-Cl$  mit  $LiAl[O(CH(CF_3)_2)]_4$ .

Verbindung **27** kann bei  $-30^\circ\text{C}$  in Form farbloser, trikliner Rhomben gewonnen werden (Raumgruppe  $P\bar{1}$  (No. 2)). Die Dimensionen der Elementarzelle betragen  $a = 1155,80(3)$  pm,  $b = 1351,74(4)$  pm und  $c = 1552,27(5)$  pm mit  $\alpha = 76,411(2)^\circ$ ,  $\beta = 79,027(2)^\circ$  und  $\gamma = 77,436(2)^\circ$ .

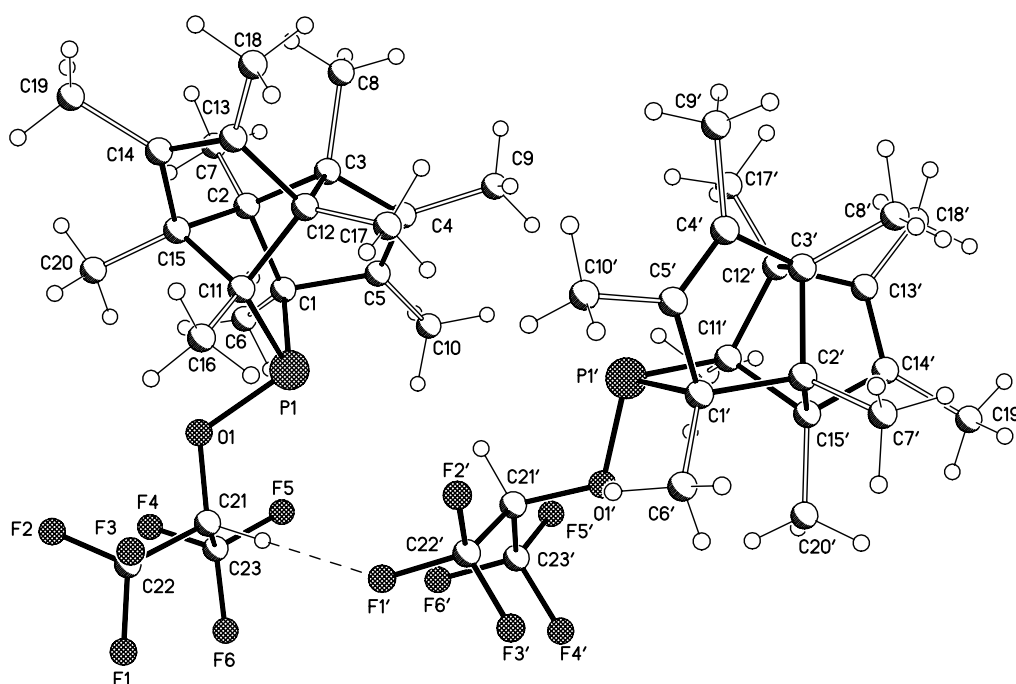


Abbildung 2.17: Molekülstruktur von  $\text{Cp}^*_2\text{POCH}(\text{CF}_3)_2$  (**27**) im Festkörper.

Die Struktur von **27** wird stark von der Verknüpfung der Cyclopentadienyl-Liganden untereinander bestimmt, die den Ringen eine verdrehte Form aufzwingt. Während in  $\text{Cp}^*_2\text{PX}$ -Verbindungen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ein  $\text{C}(1)\text{-P}(1)\text{-C}(11)$ -Bindungswinkel von  $\sim 111^\circ$  anzutreffen ist, liegt hier ein Winkel von  $90,61(11)^\circ$  vor. Ebenso weichen der  $\text{O}(1)\text{-P}(1)\text{-C}(11)$ -Winkel mit  $98,16(10)^\circ$  und der  $\text{O}(1)\text{-P}(1)\text{-C}(1)$ -Winkel mit  $104,51(10)^\circ$  von den üblichen Werten von ca.  $102^\circ$  ab [Tab. 2.5]. Als Winkelsumme ergibt sich  $293,28(10)^\circ$  ( $\Sigma \angle \text{P}$  für  $\text{Cp}^*_2\text{POCH}_3$ :  $310,9^\circ$ <sup>[92]</sup>). Das entspricht einer starken Pyramidalisierung, welche jene im  $\text{PCl}_3$ <sup>[114]</sup> noch übersteigt ( $\Sigma \angle \text{P}$  hier  $300,3^\circ$ ).

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Tabelle 2.5: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **27** in Auswahl.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-O(1)	170.55(17)	O(1)-P(1)-C(11)	98.16(10)
P(1)-C(11)	185.3(3)	O(1)-P(1)-C(1)	104.51(10)
P(1)-C(1)	187.5(2)	C(11)-P(1)-C(1)	90.61(11)

Die Bindungslänge P(1)-C(1) ist um etwa 2 pm (P-C ~185 pm<sup>[115]</sup>) und die P(1)-O(1)-Bindung um etwa 4.5 pm (P-O ~165 pm<sup>[115]</sup>) gedehnt. In Tabelle 2.6 sind die C-C-Bindungslängen der Cp\*-Ringe und die der Me<sub>3</sub>C-C-Gruppierungen zusammengefasst. Die Bindungslängen der H<sub>3</sub>C-C-Einfachbindungen liegen im Bereich von 149.1 pm bis 153.6 pm, sind somit um ~2.5 pm verkürzt, die endocyclischen C-C-Bindungen der Cp\*-Ringe liegen in einem Bereich von 152.4 pm bis 159.6 pm und streuen damit um den Mittelwert von 154 pm<sup>[115]</sup>. Die C-C-Doppelbindungen sind gegenüber der durchschnittlichen Bindungslänge von 135 pm<sup>[115]</sup> ebenfalls leicht kürzer. Die Abweichungen lassen sich mit der Anpassung des Moleküls an die sterischen Gegebenheiten erklären.

Tabelle 2.6: Repräsentative C-C-Bindungslängen der Cp\*-Liganden von **27**.

Bindungslängen Ring [pm]		Bindungslängen Methylgruppen [pm]	
C(1)-C(5)	152.9(3)	C(3)-C(8)	153.2(3)
C(3)-C(4)	152.5(3)	C(4)-C(9)	150.7(3)
C(3)-C(12)	159.6(3)	C(5)-C(10)	149.3(3)
C(4)-C(5)	132.5(3)	C(11)-C(16)	153.6(3)
C(13)-C(14)	132.8(3)	C(13)-C(18)	149.1(4)
C(14)-C(15)	152.4(4)	C(14)-C(19)	150.4(3)

### *Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit $\text{LiAl}[\text{O}(\text{C}(\text{CF}_3)_3)_4]$*

Die Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit dem nicht klassischen Anion  $\{\text{Al}[\text{O}(\text{C}(\text{CF}_3)_3)_4]\}^-$  führte unter optimierten Bedingungen zum angestrebten Decamethylcyclopentadienylphosphocenium-Salz **28** [Abb. 2.19]. Die Edukte werden zweckmäßig in Methylenchlorid bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht, da bei höheren Temperaturen durch Lösungsmittelkatalyse [s. Kapitel 2.21] das Phosphocenium-Kation zum Phosponium-Kation **20** umlagert ( $\delta^{31}\text{P} = 45.58$  ppm,  $^1J_{\text{PH}} = 484.4$  Hz). Ohne Lösungsmittel ist **28** unter Lichtausschluß mehrere Tage stabil. Unter Einwirkung von Tageslicht verändert sich die Farbe der Verbindung von hellem Orange zu Dunkelviolett, ein charakteristischer Farbton, der auf das Vorliegen von Cyclopentadienyl-Radikalen hindeutet<sup>[17]</sup> [Abb. 2.18].

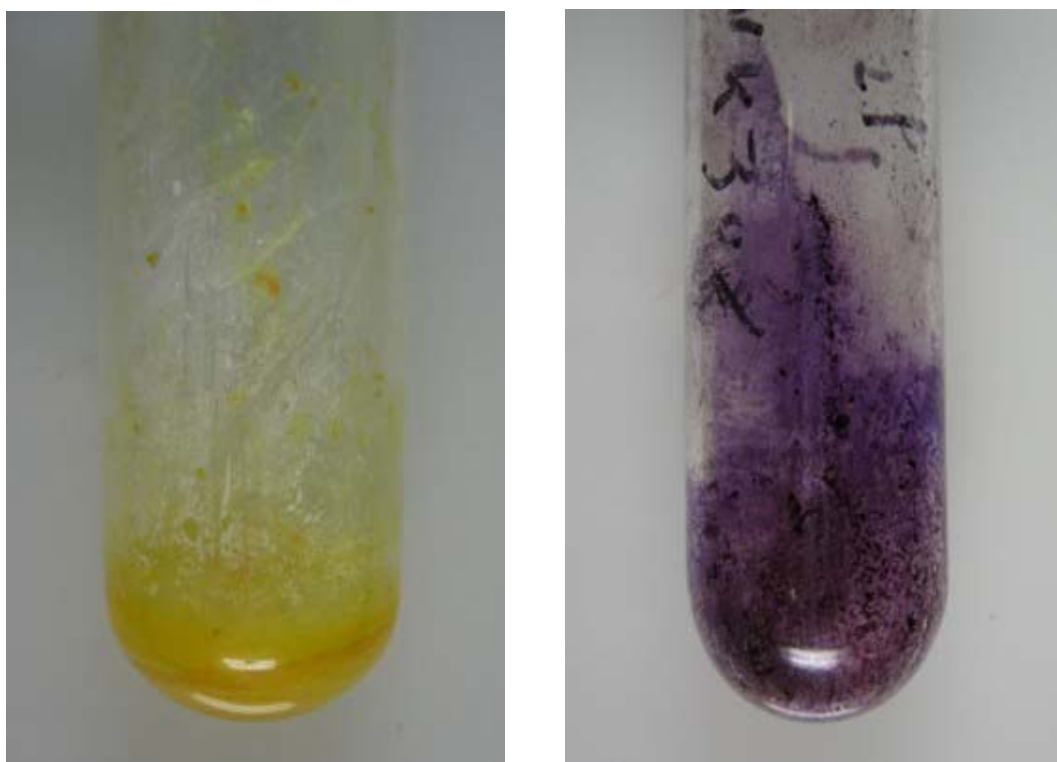


Abbildung 2.18: *Farbwechsel orange  $\rightarrow$  violett des amorphen Phosphocenium-Salzes **28** nach Darstellung (links) und Lagerung bei Tageslicht (rechts).*

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

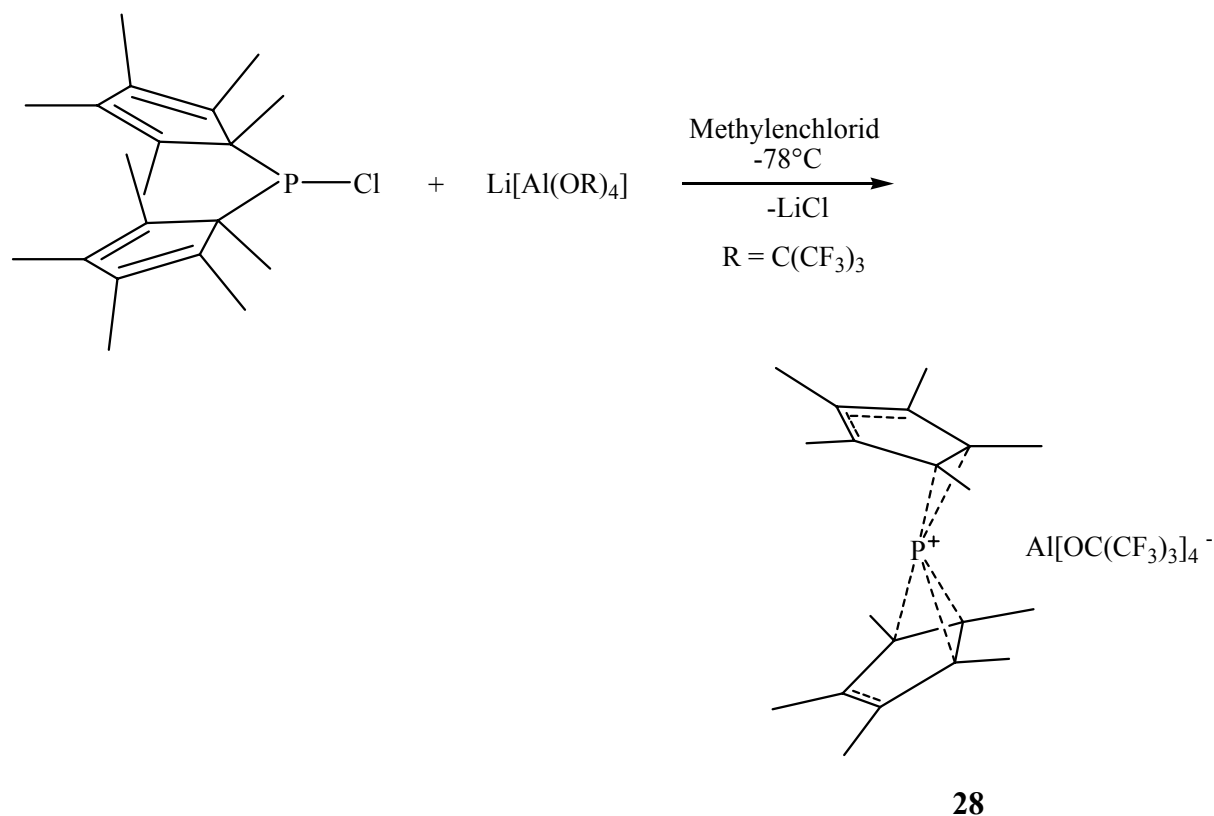


Abbildung 2.19: Darstellung des Decamethylcyclopentadienylphosphocenium-Ions **28**.

Die bei  $-78^\circ\text{C}$  in Methylenchlorid gezüchteten Kristalle gehören dem orthorhombischen Kristallsystem und der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (No.19) an. Die Dimensionen der Elementarzelle betragen  $a = 1442.40(2)$  pm,  $b = 1657.72(2)$  pm,  $c = 2019.79(3)$  pm mit  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

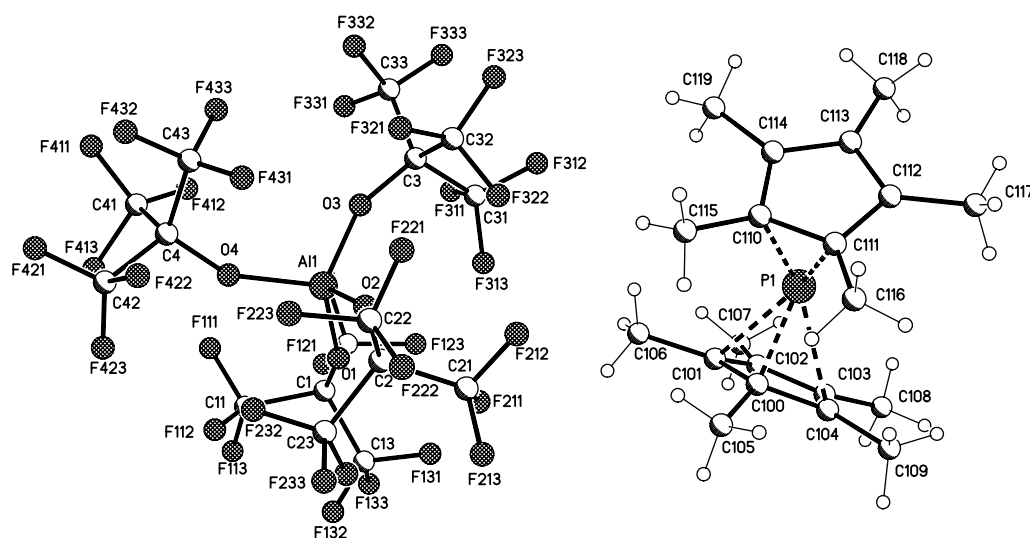


Abbildung 2.20: Kristallstruktur von Verbindung **28**.



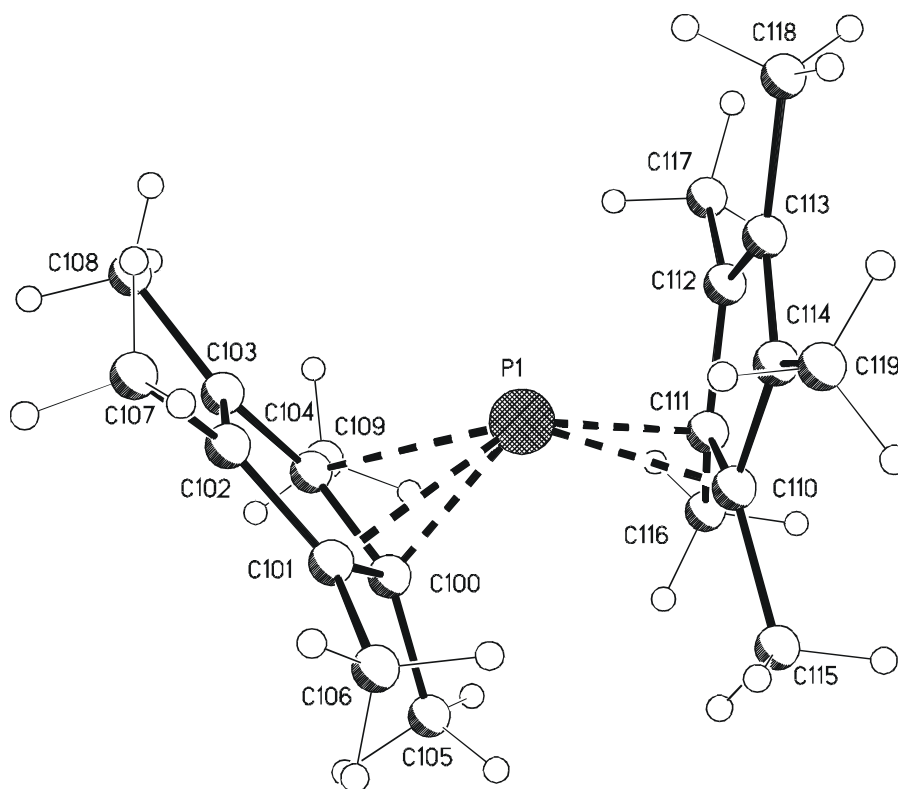


Abbildung 2.21: Kristallstruktur des  $\text{Cp}^*_2\text{P}^+$ -Kations.

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist einer der  $\text{Cp}^*$ -Ringe von **28**  $\eta^2$ -gebunden, der zweite befindet sich in einem  $\eta^3$ -Bindungszustand. Die Bindungslängen betragen  $\text{P}(1)\text{-C}(110) = 204.0 \text{ pm}$  und  $\text{P}(1)\text{-C}(111) = 209.1(5) \text{ pm}$ ,  $\text{P}(1)\text{-C}(100) = 193.5(4) \text{ pm}$ ,  $\text{P}(1)\text{-C}(101) = 234.8(5) \text{ pm}$  und  $\text{P}(1)\text{-C}(104) = 238.3(4) \text{ pm}$ . Dabei sind die P-C-Bindungslängen gegenüber dem Normwert von 185 - 187 pm stark aufgeweitet. So liegt mit 193.5 pm für die kürzeste P-C-Bindung schon eine Dehnung um 8.5 pm, und für die in nächster Ordnung befindlichen P-C-Bindungen mit 204.0 pm und 209.1 pm eine Dehnung um 19 bzw. 24 pm vor. Mit 234.8 pm und 238.3 pm finden sich hier die längsten bekannten P-C-Bindungen<sup>[116]</sup>. Ein Argument für das tatsächliche Vorliegen von P-C-Bindungen, trotz der extremen Bindungsstreckungen, ist in der geometrischen Anordnung der  $\text{Cp}^*$ -Ringe bezüglich des P-Atoms zu sehen: Die vorliegende Sandwich-Anordnung (im Unterschied zu einer „herausgerückten“  $\sigma$ -Bindungsgeometrie), die äquivalenten C-C-Bindungslängen sowie die (nahezu) gleichen endocyclischen Winkel an den Ringkohlenstoffatomen ( $\text{sp}^2$ -Hybridisierung) sprechen für eine nicht-ideale dihapto-trihapto-Anbindung. Die Werte aller P-C-Bindungslängen sind in Tabelle 2.7 zusammengefaßt.

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Tabelle 2.7: Bindungslängen im Phosphocenium-Kation 28.

Bindungslängen $\eta^3$ -Cp* [pm]		Bindungslängen $\eta^2$ -Cp* [pm]	
P(1)-C(100)	193.5(4)	P(1)-C(110)	204.0(5)
P(1)-C(101)	234.8(5)	P(1)-C(111)	209.1(5)
P(1)-C(102)	282.6(5)	P(1)-C(112)	256.0(5)
P(1)-C(103)	281.9(5)	P(1)-C(113)	278.9(4)
P(1)-C(104)	238.3(4)	P(1)-C(114)	254.0(5)

Während im  $\eta^2$ -gebundenen Cp\*-Ring vier von fünf C-C-Bindungslängen in einem engen Bereich von 141.4 pm – 143.1 pm liegen, ist die P-verbrückte C(110)-C(111)-Bindung mit 144.5 pm leicht verlängert, was auch schon bei vergleichbaren Verbindungen beobachtet werden konnte<sup>[116,117]</sup>. Ein ähnlicher Trend zeigt sich im  $\eta^3$ -gebundenen Fünfring (148.0 und 148.1 pm für die P verbrückten C-C-Bindungen sowie 138.2 pm und 143.5 pm für die verbleibenden zwei Bindungen) [Tabelle 2.8].

Tabelle 2.8: Endocyclische C-C-Bindungslängen der Cyclopentadienylringe.

Bindungslängen [pm]		Bindungslängen [pm]	
C(100)-C(101)	148.1(7)	C(110)-C(111)	144.5(7)
C(101)-C(102)	138.2(7)	C(111)-C(112)	142.5(7)
C(102)-C(103)	143.5(6)	C(112)-C(113)	141.4(7)
C(103)-C(104)	138.2(6)	C(113)-C(114)	141.4(7)
C(100)-C(104)	148.0(6)	C(110)-C(114)	143.1(7)

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass von einer  $sp^2$ -Hybridisierung der Ringkohlenstoffatome ausgegangen werden darf, denn die einzelnen Winkelsummen betragen in der Regel

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

360°. Eine Ausnahme bilden lediglich die Winkel an C(100) (Abweichung 11.7°) sowie an C(110) und C(111) mit 4.8°-beziehungsweise 2.1°-Abweichung, offensichtlich ein Zugeständnis an die sterischen Gegebenheiten [vgl. Abbildung 2.28]. Die beiden Cyclopentadienylringe sind nicht coplanar angeordnet (Interplanarwinkel  $\alpha = 44^\circ$ ). Durch das Ausscheren des Phosphoratoms aus der  $\text{Cp}^*_1 - \text{Cp}^*_2$ -Achse findet sich für  $\beta$  ein Wert von  $114^\circ$  [Def.  $\angle$  s. Abb. 2.1].

Tabelle 2.9: *Winkelsummen um die Ringkohlenstoffe.*

Winkelsummen [°]		Winkelsummen [°]	
C(100)	348.3°	C(110)	355.2°
C(101)	359.9°	C(111)	357.9°
C(102)	360°	C(112)	359.9°
C(103)	360°	C(113)	359.8°
C(104)	359.5°	C(114)	359.9°

Wie bereits ausgeführt [s. Kap. 2.1.2, Gruppe 14], ist der Einfluss von Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden schwer einzuschätzen, jedoch lässt sich der signifikante Unterschied des gefundenen Interplanarwinkels am  $\text{Cp}^*_2\text{-P}^+$ -Kation ( $\alpha = 44^\circ$ ) im Vergleich zum berechneten Winkel von  $\alpha = 111^\circ$  am  $\text{Cp}_2\text{P}^+$ -Kation<sup>[91]</sup> durch die Permethylierung der Ringe nicht hinreichend erklären.

Für die Sandwichverbindung  $\text{Cp}^*_2\text{As}^+\text{BF}_4^-$  des höheren Homologen Arsen sollte aufgrund des größeren Atomradius auch eine größere Flexibilität des Interplanarwinkels erwartet werden. Der Winkel beträgt hier  $\alpha = 36^\circ$ , d. h. die Tendenz, die sich im Gang der Gruppe 14-Elemente zeigt, ist hier analog (der Interplanarwinkel fällt vom  $\text{Cp}^*_2\text{Si}$  ( $\alpha = 25^\circ$ ) zum schwereren Homologen  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  ( $\alpha = 22^\circ$ ), um bei den nächsthöheren Homologen wieder anzusteigen).

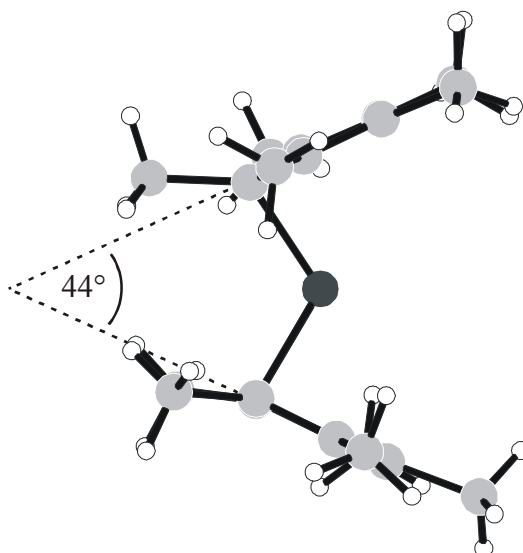


Abbildung 2.22: Reduzierte Darstellung von **28**, Interplanarwinkel  $\alpha = 44^\circ$ .

Verbindung **28** wurde sowohl in Lösung als auch im Festkörper NMR-spektroskopisch ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) untersucht. Die Ergebnisse des CP/MAS zogen eine Röntgenpulver- und eine Thermische Analyse nach sich, deren Ergebnisse in Abschnitt 6.1.2 und 6.1.3 vorgestellt werden. Zusätzlich gestützt werden die aus diesen analytischen Untersuchungen gewonnenen Daten durch theoretische Berechnungen<sup>[118]</sup>. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden werden nachfolgend explizit erörtert.

### *NMR-Spektroskopische Untersuchungen*

Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung zeigen das für Cp\*-Liganden übliche dynamische Verhalten: [1,5]-sigmatrope Umlagerungen und somit jeweils ein scharfes Signal für die Ring-Kohlenstoffatome und die Methylgruppen<sup>[119]</sup>. Da die Aktivierungsenergien für eine elementotrope Umlagerung des Phosphorfragments um den Ring in Lösung sehr gering, im Festkörper jedoch höher sind<sup>[120]</sup>, wurde eine CP/MAS-Untersuchung durchgeführt. Dabei zeigte sich im CP/MAS- $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur das gleiche Signalmuster wie im Lösungsspektrum [Abb. 2.29]. Beim Abkühlen der Probe bis auf etwa  $-155^\circ\text{C}$  spaltet das Signal der Ringkohlenstoffatome zu zwei Signalen auf. Da bei Raumtemperatur beide Signale wieder zu einem Singulett kollabieren, kann davon ausge-

gangen werden, dass zwischen den Cyclopentadienylingen reversible Umwandlungen im Sinne einer Valenzisomerie intramolekular oder intermolekular ablaufen.

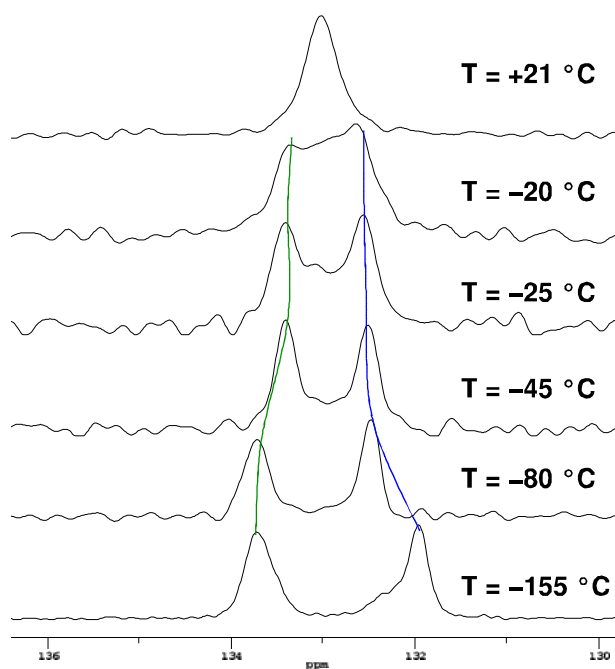


Abbildung 2.29: Aufspaltung des  $^{13}\text{C}$ -Signals beim Abkühlen von  $21^\circ\text{C}$  auf  $-155^\circ\text{C}$ .

Auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Lösungs-Spektrum lassen sich Temperaturabhängigkeiten beobachten: Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal wandert beim Abkühlen von  $\delta = 9.86$  ppm bei Raumtemperatur zu tieferem Feld. Bei  $-80^\circ\text{C}$  beträgt die chemische Verschiebung  $\delta = 19.87$  ppm. Das gleiche Signalverhalten zeigt sich auch im CP/MAS-Experiment.

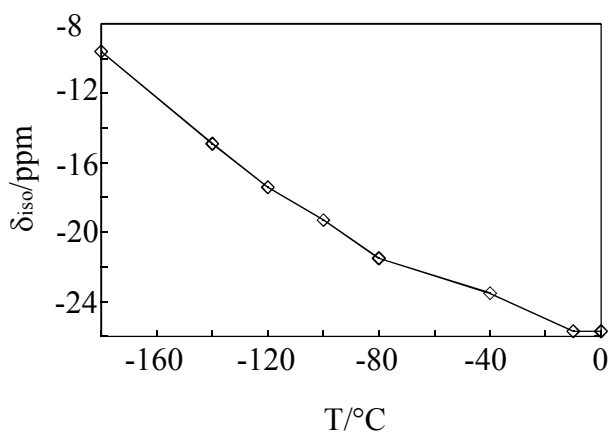


Abbildung 2.30: Auftragung der Isotropen der Phosphorverschiebung im CP/MAS-Experiment gegen die Temperatur.

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Die Darstellung der Hauptwerte mit isotroper chemischer Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$ , Anisotropie  $\delta_{\text{aniso}}$  und Assymetrieparameter  $\eta$  lässt sich leichter in einen chemischen Zusammenhang bringen, als die Tensorhauptwerte<sup>[121]</sup>. Die chemischen Verschiebungsparameter im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment liegen bei  $-10^\circ\text{C}$  für  $\delta_{\text{iso}}$  bei  $-25.7$  ppm und für  $\delta_{\text{aniso}}$  bei  $-176$  ppm. Ein Trend, der sich fortsetzt, denn je tiefer die Temperatur, desto größer  $\delta_{\text{iso}}$  und desto größer die Anisotropie [s. Abb. 2.30]. Für den Assymetrieparameter  $\eta$  erhält man den Wert 0, obwohl die Hauptachsenwerte ungleich 0 sein sollten, da das Molekül **28** nicht axialsymmetrisch ist. Diese Beobachtungen zum Verhalten des Signals der Methylringe, als auch über die chemischen Tensoren des Phosphoratoms legen nahe, dass das Phosphoratom einer Sprungdynamik unterliegt, die sich auf der NMR-Zeitskala ( $10^{-8}\text{s}$ ) messen lässt, auf der Zeitskala des Röntgenstruktorexperiments ( $10^{-18}\text{s}$ ) aber nicht sichtbar ist. Eine Prüfung dieser Überlegung erfolgt nachstehend über weitere CP/MAS-Experimente in Kombination mit ab initio-Berechnungen.

Zur Vertiefung der Strukturdiagnose wurden ein  $^{13}\text{C}$ -1-D-Austauschexperiment und eine Linienformanalyse durchgeführt. Mittels einer Arrhenius-Auftragung wurde die Aktivierungsenergie errechnet, welche notwendig ist, um einen Kohlenstoff-Kern von Umgebung A nach Umgebung B zu bewegen. Die Aktivierungsenergie für einen möglichen  $\eta^1$ - $\eta^2$ -Sprungprozeß beträgt  $7,4$  kcal/mol.

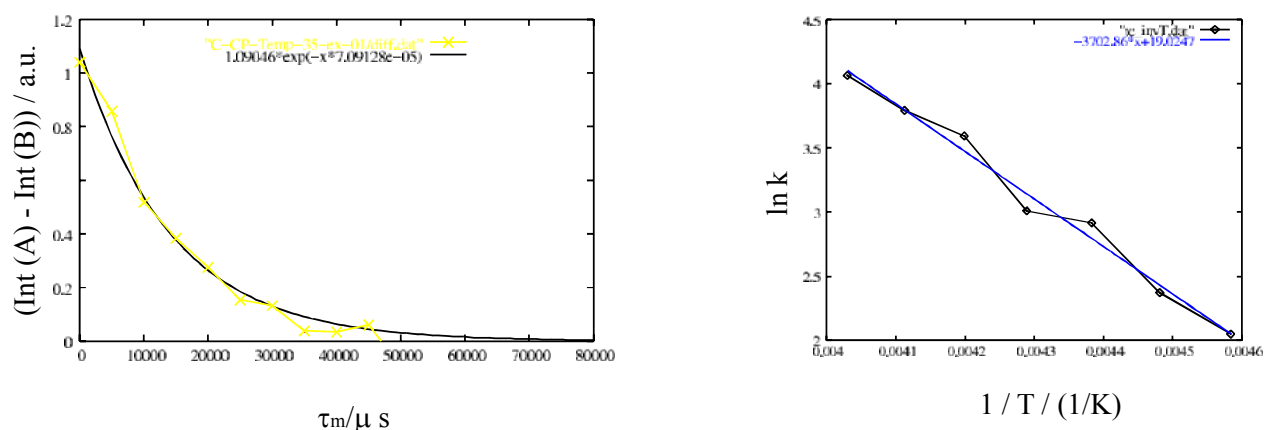


Abbildung 2.31: Daten der Anpassung und experimentelle Austauschkurve (links) und die dazu gehörige Arrheniusauftragung (rechts).

Die Signifikanz vorab referierter Überlegungen und Befunde wurde zusätzlich durch ein Pulverdiffraktogramm überprüft. Hiermit sollte gesichert werden, dass die untersuchten Sub-

stanzproben von **28** phasenrein waren und die Messergebnisse nicht durch das Vorliegen von Mehrphasensystemen verfälscht wurden.

### *Röntgenpulveranalyse*

Eine schnelle und einfache Methode zur Charakterisierung von hergestellten festen Substanzen oder auch Substanzgemengen stellen Röntgenpulveraufnahmen dar. Die Pulveraufnahmen dienen dabei zur genauen Bestimmung von Gitterkonstanten. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm wird zur Identifizierung möglicher Phasen mit der Simulation der entsprechenden Beugungsmuster verglichen. Rechnergestützt<sup>[122]</sup> können die Beugungswinkel der zu erwartenden Reflexe und deren relative Intensitäten ( $I_c$ ) berechnet werden. Bei dem Decamethylcyclopentadienylphosphocenium-Kation erfolgte die Indizierung aufgrund der Einkristallaufnahme.

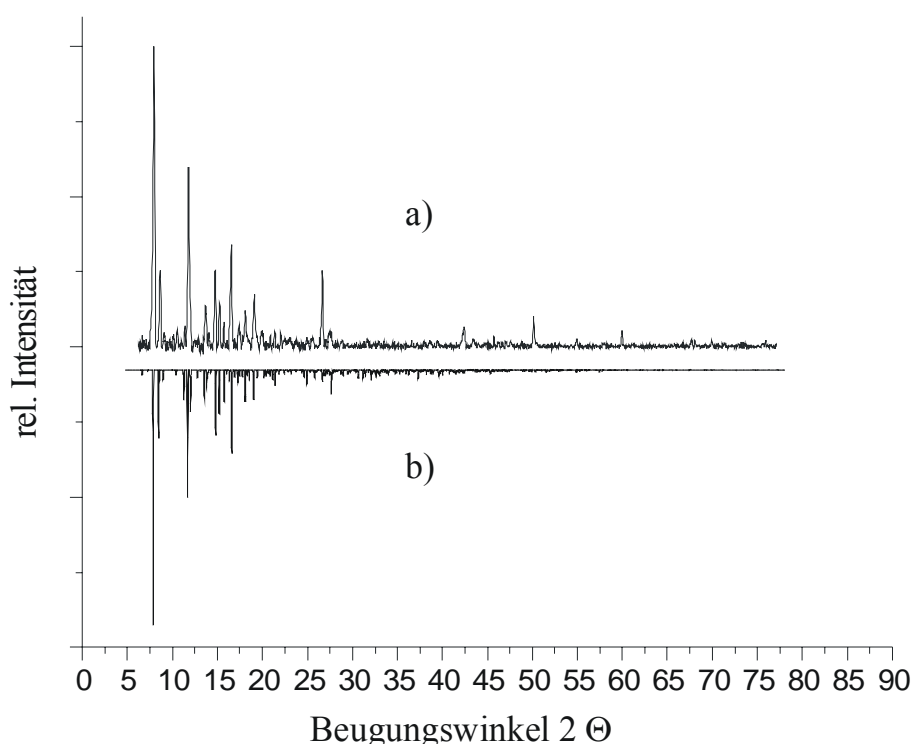


Abbildung 2.32: *Aufgenommenes (a) und simuliertes (b) Pulverdiffraktogramm von 28.*

Ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms von **28** und der rechnergestützten Simulation aus Einkristalldaten zeigt eine gute Übereinstimmung und bestätigt somit die Phasenreinheit der

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

untersuchten Substanzproben. Die Möglichkeit von temperaturabhängigen Phasenumwandlungen wurde zusätzlich untersucht (s.u.)

### *Thermische Analyse*

Um zu überprüfen, ob **28** im untersuchten Temperaturbereich von 25° bis ~ -180°C Phasenumwandlungen erfährt, wurde eine Thermische Analyse durchgeführt. Der Begriff Thermische Analyse bezeichnet eine Vielzahl von Messverfahren, mit denen physikalische oder chemische Eigenschaften einer Substanz oder eines Substanzgemisches bestimmt werden. Eine der wichtigsten Methoden ist die DSC (Differential Scanning Calorimetry), bei der die Differenz der Wärmeströme vom Ofen (Heizelement) zur Probe und vom Ofen zur Vergleichsprobe (Referenzprobe) als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen wird.

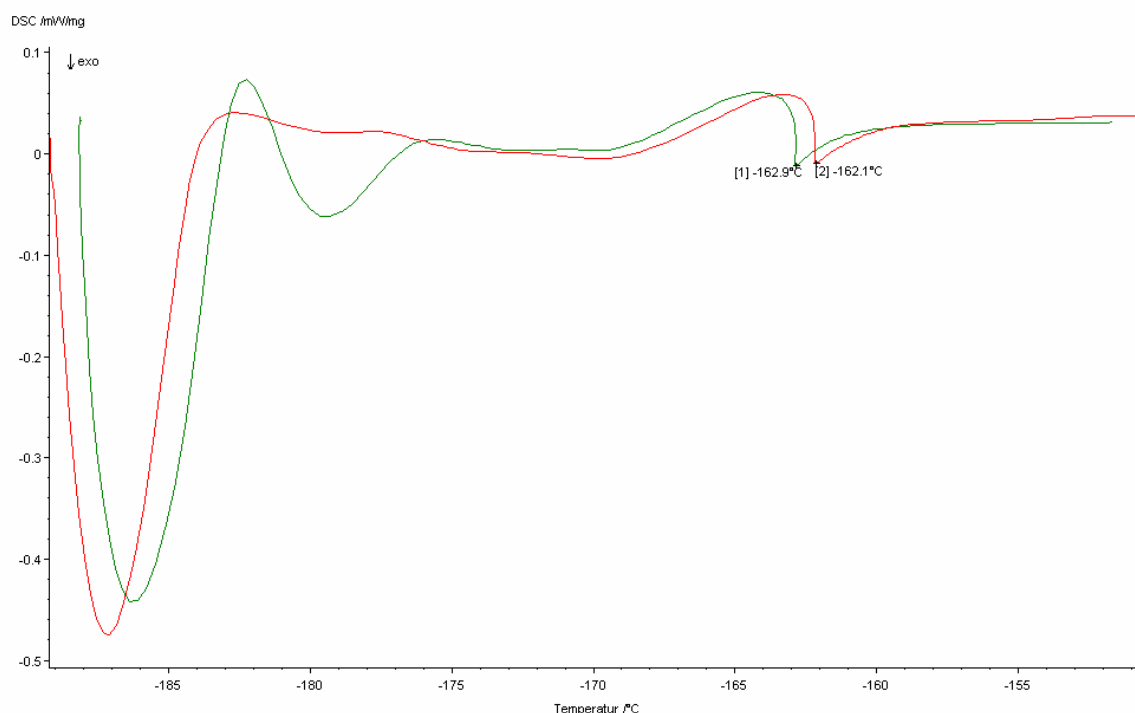


Abbildung 2.33: 2. und 3. Messung von -190°C – -150°C mit einer Aufheizrate von 5 K/min, Kurven übereinander gelegt.



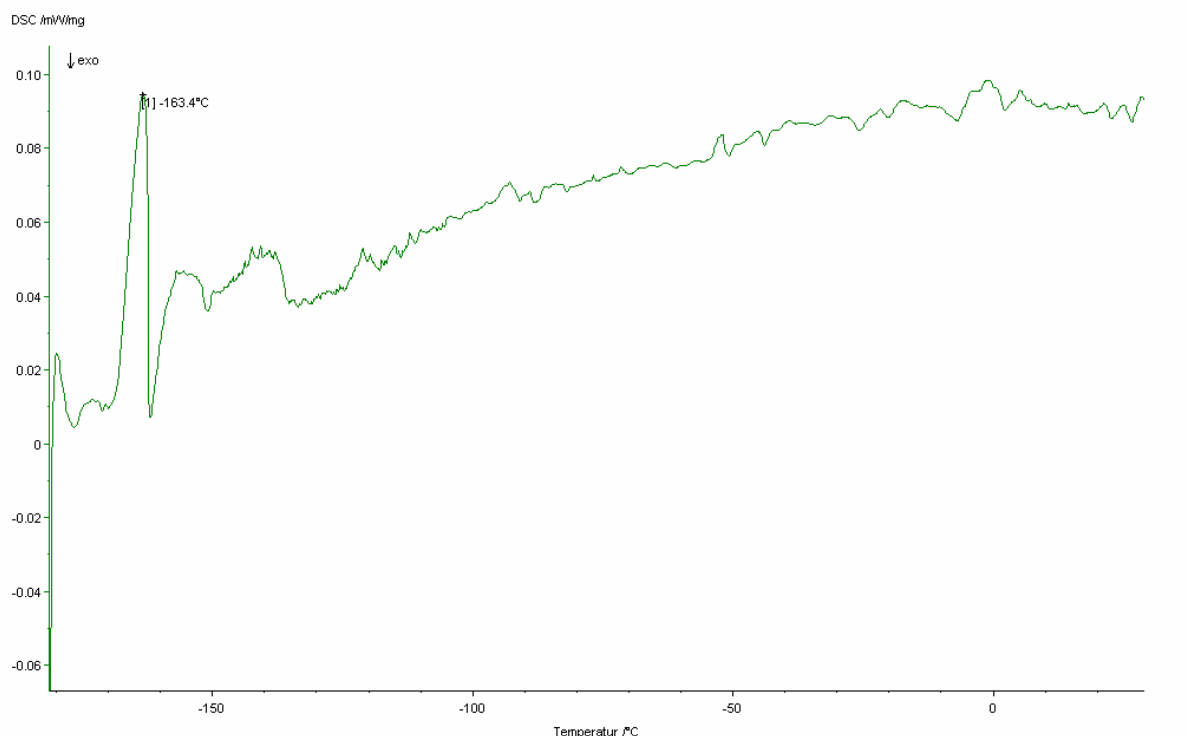


Abbildung 2.34: 1. Messung von  $-190^{\circ}\text{C}$  – RT mit einer Aufheizrate von 5 K/min.

Nach dem Ergebnis der DSC können für Verbindung **28** Phasenumwandlungen 1. Ordnung ausgeschlossen werden. Die Probe zeigt bei  $\sim -162^{\circ}\text{C}$  eine exotherme Reaktion, die ihre Erklärung in einer intramolekularen Sprungdynamik des Phosphoratoms findet [s. u. und Abb. 2.36].

Mit dem definitiven Befund, dass Verbindung **28** als homogene Phase vorliegt und auch im Temperaturbereich der CP/MAS-Messung keine Phasenumwandlung eintritt, sollten die experimentellen Befunde durch ab-initio-Rechnungen verifiziert werden.

### Theoretische Berechnungen

Basierend auf den röntgenstrukturanalytisch erhaltenen Daten wurden von *Schoeller et al.* neue theoretische Berechnungen auf DFT (B3LYP)-Niveau mit dem 6-31G\* Basissatz sowohl für das Stammsystem  $\text{Cp}_2\text{P}^+$  (**28a**), als auch für die permethylierte Verbindung **28** durchgeführt. Dabei wurde die strukturelle Optimierung unter Vorgabe verschiedener Punktgruppensymmetrien vorgenommen (.1:  $\text{D}_{5d}$ , .2:  $\text{C}_{2v}$ , .3:  $\text{C}_{2v}$ , .4:  $\text{C}_s$ , .5:  $\text{C}_2$ ) und desweiteren die

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

$^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen für alle optimierten Strukturen bestimmt. Die Tabellen 2.10 - 2.13 zeigen zusammenfassend die wichtigsten Größen für die fünf relevanten Konformationen.

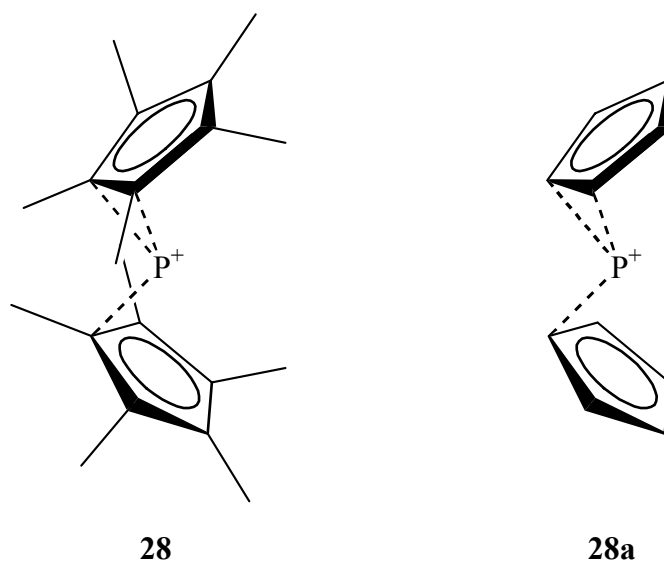


Abbildung 2.35: Die Strukturen **28** und **28a**, für welche neue Berechnungen durchgeführt wurden.

Die Konformation **28a.1** mit der höchsten Symmetrie ( $D_{5d}$ ) stellt einen Sattelpunkt zweiter Ordnung dar. Die einzige Konformation, die als lokales Minimum errechnet wurde, ist die Struktur mit  $C_s$ -Symmetrie (**28a.4**), welche um 15.2 kcal/mol energieärmer als die  $D_{5d}$ -Struktur ist. Die  $\eta^1/\eta^1$ - (**28a.2**) und die  $\eta^2/\eta^2$ -Strukturen (**28a.3**) mit  $C_{2v}$ -Symmetrie sind nach einer Frequenzanalyse (zwei imaginäre Frequenzen) energetisch nur unbedeutend höher (2.8 und 3.5 kcal/mol) als **28a.4**. Ein Übergangszustand (eine imaginäre Frequenz) findet sich für die Konformation mit  $C_2$ -Symmetrie, die aber nur 0.1 kcal/mol energiereicher als die favorisierte Konformation mit  $C_s$ -Symmetrie ist. Bemerkenswert ist, dass der kürzeste Abstand zwischen dem zentralen Phosphoratom und den  $\eta^1$ - bzw.  $\eta^2$ -gebundenen Kohlenstoffatomen, unabhängig vom Koordinationstyp, konstant bleibt.

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Tabelle 2.10: Theoretische Berechnungen für verschiedene Konformationen von  $\text{Cp}^*_2\text{P}^+$  **28a**.

Die energetisch günstigste Konformation ist grau unterlegt.

Strukturen	Symmetrie	Anzahl der imag. Frequen- zen (IRC)	Totale Energie E [a.u.]	Nullpunkts energie- Korrektur, (ZPE) [a.u.]	E+ZPE [a.u.]	$\Delta E$ [kcal/mol]
<b>28a.1</b>	D <sub>5d</sub>	2	-728,0811	0,1677	-727,9133	15,2
<b>28a.2</b>	C <sub>2v</sub>	2	-728,1015	0,1684	-727,9331	2,8
<b>28a.3</b>	C <sub>2v</sub>	2	-728,1001	0,1680	-727,9320	3,5
<b>28a.4</b>	C <sub>s</sub>	-	-728,1061	0,1685	-727,9376	0,0
<b>28a.5</b>	C <sub>2</sub>	1	-728,1059	0,1685	-727,9373	0,1

In Tabelle 2.11 sind die verschiedenen P-C-Bindungsabstände für die unterschiedlichen Konformationen zusammengefasst. Dabei ist mit dem Bindungsabstand P-(C-C) die Länge der Senkrechten vom Phosphoratom zur nächsten C-C-Bindung angegeben.

Tabelle 2.11: Errechnete Bindungsabstände für die verschiedenen Konformationen von **28a**.

Strukturen	Abstände [pm]		
	P-C( $\eta^1$ )	P-C( $\eta^2$ )	P-(C-C)
<b>28a.1</b>	-	237.2	226.2
<b>28a.2</b>	192.4	-	192.4
<b>28a.3</b>	-	206.5	193.0
<b>28a.4</b>	188.8	201.5	187.6
<b>28a.5</b>	-	191.5; 222.7	189.1

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

In den Tabellen 2.12 und 2.13 sind die Ergebnisse der Rechnungen für das  $\text{Cp}^*_2\text{P}^+$ -Kation **28** wiedergeben:

Tabelle 2.12: *Theoretische Berechnungen für verschiedene Konformationen von 28. Die energetisch günstigste Konformation ist grau unterlegt.*

Strukturen	Symmetrie	Anzahl der imag. Frequen- zen (IRC)	Totale Energie E [a.u.]	Nullpunkts energie- Korrektur (ZPE) [a.u.]	E+ZPE [a.u.]	$\Delta E$ [kcal/mol]
<b>28.1</b>	D <sub>5d</sub>	2	-1121,2923	0,4461	-1120,8461	9,3
<b>28.2</b>	C <sub>2v</sub>	1	-1121,3051	0,4468	-1120,8582	1,7
<b>28.3</b>	C <sub>2v</sub>	3	-1121,3003	0,4460	-1120,8542	4,2
<b>28.4</b>	C <sub>s</sub>	1	-1121,3071	0,4469	-1120,8601	0,5
<b>28.5</b>	C <sub>2</sub>	-	-1121,3076	0,4467	-1120,8608	0,0

Tabelle 2.13: *Errechnete Bindungsabstände für die verschiedenen Konformationen von 28.*

Strukturen	Abstände [pm]		
	P-C( $\eta^1$ )	P-C( $\eta^2$ )	P-(C-C)
<b>28.1</b>	-	238.3	227.3
<b>28.2</b>	196.6	-	196.6
<b>28.3</b>	-	214.3	201.3
<b>28.4</b>	194.6	207.4	193.8
<b>28.5</b>	-	195.9; 228.4	193.9

Die Unterschiede zwischen den beiden Datensätzen für **28** und **28a** sind bemerkenswert; so bleibt die Oberfläche der Potentialenergie sehr flach, was die verschiedenen geometrischen Anordnungen betrifft. Das einzige lokale Energie-Minimum stellt die Struktur **28.5** ( $C_2$ -Symmetrie) dar. Während die Konformation mit  $C_s$ -Symmetrie (**28.4**) nicht mehr die energieärmste Struktur ist, ist der Energieunterschied zu **28.5** mit 0.5 kcal/mol minimal. Tatsächlich beinhaltet die geometrische Verzerrung ausgehend von den Frequenzanalysen nur die Methylgruppen-Rotation und berücksichtigt nicht die Rotation der Ringe. Bei der Konformation **28.5** ist dies günstiger, ein Zugeständnis an die geringere sterische Hinderung dieser Struktur, welche eine gegenseitige Rotation der methylierten Cp-Ringe zulässt. Der Übergangszustand zwischen zwei Minima mit  $C_2$ -Symmetrie (**28.5**) ist die Struktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie (**28.2**), welche nur um 1.7 kcal/mol über der Gesamtenergie von **28.5** liegt.

Diese Ergebnisse legen nahe, dass ein dynamischer Wechsel zwischen den Strukturen des realen Kations **28** ganz leicht möglich ist. Die extrem geringen Aktivierungs-Barrieren, welche für **28** und **28a** gefunden wurden, ermöglichen es dem Phosphoratom eine Kreisbewegung zwischen den beiden Cyclopentadienyl-Ringen auszuführen [Abb. 2.36], welche zusätzlich einem dynamischen Wechsel der Koordination unterliegen. Diese Überlegungen stimmen mit den Ergebnissen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten in Lösung überein, welche eine Äquivalenz aller Kohlenstoffatome beider Cyclopentadienyl-Ringe anzeigen.

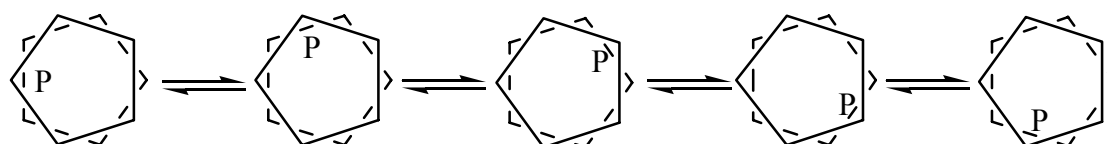
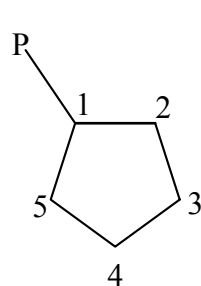


Abbildung 2.36: Sprungdynamik des Phosphoratoms in der Projektion auf die Ringebene.

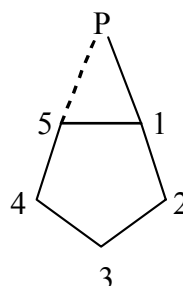
Es wurden auch die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen für alle optimierten Strukturen auf RHF/6-311++G (2d,p)-Niveau berechnet. Die Notation der Kohlenstoffatome ist in Abbildung 2.37 wiedergegeben:

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

---



**28.2,4 und 28a.2,4**



**28.1,3,4,5 und 28a.1,3,4,5**

Abbildung 2.37: Notation der Kohlenstoffatome für die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungsberechnungen.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in den Tabellen 2.14 und 2.15 wiedergegeben. Dabei wurden  $\sigma_{\text{iso}}$ -Werte in  $\delta$ -Verschiebungen überführt, wobei experimentell bestimmte  $\sigma_{\text{iso}}$ -Werte gegen TMS (188.4 ppm,  $\delta \text{ C} = 0$  ppm) und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (328.4 ppm,  $\delta \text{ P} = 0$  ppm) genutzt wurden.

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Tabelle 2.14: *Berechnete NMR-Parameter für verschiedene Konformationen von 28a, (<sup>13</sup>C-NMR-Entschirmungswerte für CH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatome sind hier nicht aufgeführt). Die energetisch günstigste Konformation ist grau unterlegt.*

Kern	28a.1 (D <sub>5d</sub> )		28a.2 (C <sub>2v</sub> )		28a.3 (C <sub>2v</sub> )		28a.4 (C <sub>s</sub> )		28a.5 (C <sub>2</sub> )	
	σ <sub>iso</sub>	δ	σ <sub>iso</sub>	δ	σ <sub>iso</sub>	δ	σ <sub>iso</sub>	δ	σ <sub>iso</sub>	δ
	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
<b>P</b>	<b>969.2</b>	<b>-640.8</b>	<b>202.0</b>	<b>126.4</b>	<b>406.1</b>	<b>-77.7</b>	<b>254.3</b>	<b>74.1</b>	<b>253.0</b>	<b>75.4</b>
C1	65.7	122.7	119.2	69.2	105.8	82.6	132.6	55.8	126.9	61.5
C2	65.7	122.7	68.5	119.9	31.7	156.7	62.2	126.2	93.9	94.5
C3	65.7	122.7	36.7	151.7	51.5	136.9	37.6	150.8	14.8	173.6
C4	65.7	122.7	36.7	151.7	31.7	156.7	37.6	150.8	50.2	138.2
C5	65.7	122.7	68.5	119.9	105.8	82.6	62.2	126.2	33.3	155.1
C1'	65.7	122.7	119.2	69.2	105.8	82.6	119.0	69.4	126.9	61.5
C2'	65.7	122.7	68.5	119.9	31.7	156.7	4.6	183.8	93.9	94.5
C3'	65.7	122.7	36.7	151.7	51.5	136.9	55.6	132.8	14.8	173.6
C4'	65.7	122.7	36.7	151.7	31.7	156.7	4.6	183.8	50.2	138.2
C5'	65.7	122.7	68.5	119.9	105.8	82.6	119.0	69.4	33.3	155.1
δ <sub>av</sub>		122.7		122.5		123.1		122.0, 127.8		124.6

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Tabelle 2.15: Berechnete NMR-Parameter für verschiedene Konformationen von **28**, die energetisch günstigste Konformation ist grau unterlegt.

Kern	28.1 (D <sub>5d</sub> )		28.2 (C <sub>2v</sub> )		28.3 (C <sub>2v</sub> )		28.4 (C <sub>s</sub> )		28.5 (C <sub>2</sub> )	
	$\sigma_{\text{iso}}$	$\delta$	$\sigma_{\text{iso}}$	$\delta$	$\sigma_{\text{iso}}$	$\delta$	$\sigma_{\text{iso}}$	$\delta$	$\sigma_{\text{iso}}$	$\delta$
	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
<b>P</b>	<b>880.0</b>	<b>-551.6</b>	<b>167.1</b>	<b>161.3</b>	<b>409.7</b>	<b>-81.3</b>	<b>225.7</b>	<b>102.7</b>	<b>194.9</b>	<b>133.5</b>
C1	59.0	129.4	109.3	79.1	89.6	98.8	92.1	96.3	91.6	96.8
C2	59.0	129.4	57.9	130.5	30.2	158.2	43.6	144.8	21.0	167.4
C3	59.0	129.4	29.7	158.7	42.8	145.6	19.2	169.2	26.2	162.2
C4	59.0	129.4	29.7	158.7	30.2	158.2	19.2	169.2	2.7	185.7
C5	59.0	129.4	57.9	130.5	89.6	98.8	43.6	144.8	61.3	127.1
C1'	59.0	129.4	109.3	79.1	89.6	98.8	80.6	107.8	91.6	96.8
C2'	59.0	129.4	57.9	130.5	30.2	158.2	1.0	187.4	21.0	167.4
C3'	59.0	129.4	29.7	158.7	42.8	145.6	31.1	157.3	26.2	162.2
C4'	59.0	129.4	29.7	158.7	30.2	158.2	1.0	187.4	2.7	185.7
C5'	59.0	129.4	57.9	130.5	89.6	98.8	80.6	107.8	61.3	127.1
$\delta_{\text{av}}$		129.4		131.5		131.9		144.9, 149.4		147.8

Das Hauptmerkmal der Strukturen **28.1** und **28a.1** besteht in der extremen Hochfeld-Resonanz des Phosphor-Kerns, welche im Einklang mit der Ring-Anisotropie steht. Dabei sind die Absolutwerte relativ, Abweichungen sind normal, die Tendenzen sind wichtig und auch stimmig. Die wichtigsten Strukturen mit C<sub>s</sub>- und C<sub>2</sub>-Symmetrie (**28.4,5** und **28a.4,5**) sind durch sehr ähnliche <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen gekennzeichnet. Im Konformer mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie (**28a.3**) ist der Phosphorkern wesentlich abgeschirmt. Das kann in Zusammenhang mit der Position des Phosphoratoms gebracht werden, welcher sich bei der  $\eta^2$ -Koordination stärker in der Nähe des Mittelpunktes der Ringe befindet, als in der  $\eta^1$ -Koordination (siehe



**28a.2**). Dieses korrespondiert mit dem höheren Beitrag des Anisotropie-Terms. Dabei trifft der generelle Trend für die Phosphor-Verschiebung, welcher für die Konformere von **28a** gefunden wurde, ebenso für das  $\text{Cp}^*\text{P}^+$ -Kation **28** zu. Die stärkere Hochfeld-Verschiebung, welche im Experiment für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung gefunden wurde, kann von kleinen Beiträgen der Konformationen mit stark abgeschirmten Phosphorkernen herrühren (z.B. **28a.1** und **28a.3**). Es kann aber auch an der Verwendung der Hartree-Fock-Berechnung liegen, die bekanntermaßen eine Überschätzung der Abschirmung für Spezies mit kleiner Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO zuläßt.

Es ist schwierig, gerechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen direkt mit experimentell gefundenen Daten zu vergleichen, zudem diese nur ein gemittelttes Signal von allen Ring-Kohlenstoffatomen aufweisen. Ebenso schwer zu interpretieren sind die Beiträge der einzelnen Konformationen in Lösung, da Lösungsmittelleffekte vorliegen könnten. Es wurden alle  $\delta$ -Werte für jede Konformation berechnet. Hier ist herauszustellen, dass alle  $\delta_{\text{AV}}$  ( $\delta_{\text{AV}} = \Sigma \delta/5$ )-Werte für alle Konformationen von **28a** sich sehr ähneln, aber unterschiedlich für die Konformationen **28.1-3** und **28.4,5** sind. Betrachtet man die Differenz der Mittelwerte des  $\eta^1$ -gebundenen Ringes und des  $\eta^2$ -gebundenen Ringes von 4.5 ppm in den Rechnungen, so weicht dieser um etwa 2.5 ppm von dem experimentell gefundenem Wert ( $\sim 2$  ppm) ab.

Wie die Röntgenstruktur zeigt, ist die Elementarzelle des Phosphocenium-Kations **28** so aufgebaut, dass ein Kation von acht Molekülen Anion umgeben ist. Die Gesamt-Symmetrie dieses Aggregates besitzt nahezu  $\text{C}_s$ -Symmetrie. Das bedeutet eine unterschiedliche Umgebung der beiden Cp-Ringe. Obwohl der kürzeste H-F-Kontakt 270 pm überschreitet, beschränkt das Gegenion doch die Bewegung des Kations, welche für die Gasphase vorhergesagt wird. Während ein  $\text{Cp}^*$ -Ring in seiner Beweglichkeit kaum behindert wird, liegt der andere Ring regelrecht auf einer der Tetraederflächen, welches das Anion aufspannt, auf [s. Abb. 2.38]. Wie in Abbildung 2.36 dargestellt, ist mit der Rotation der  $\text{Cp}^*$ -Ringe eine Art Taumelbewegung des Phosphoratoms verbunden. Dieses springt auf verschiedene vorgegebene Positionen. Die Situation ändert sich prinzipiell bei steigender Temperatur, denn die Beweglichkeit des kompletten Kations in der Zelle wird erleichtert, und somit ein Wechsel zwischen  $\eta^1$  und  $\eta^2$ -Anbindung der Ringe möglich. Das Koaleszenzverhalten im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR steht mit diesem Modell in Übereinstimmung.

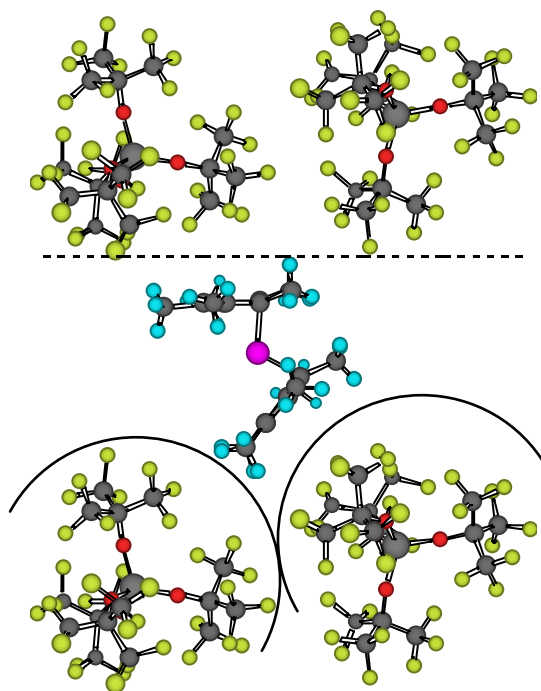


Abbildung 2.38: *Reduzierte Ansicht des Moleküls 28, gut zu erkennen die unterschiedliche Anionenenumgebung der einzelnen Cp\*-Ringe.*

In Abbildung 2.39 sind die errechneten  $^{31}\text{P}$ -Hauptachsenwerte für verschiedene Konformationen des  $\text{Cp}^*_2\text{P}^+$ -Kations wiedergegeben. Gut zu erkennen ist, dass die größten Werte mit der Ausrichtung des lone pairs übereinstimmen. Die negativen Werte der zweiten Achse lassen sich durch den Ringstromeffekt eines  $\text{Cp}^*$ -Ringes erklären. Die Hauptachsenwerte der dritten Achse sind im Verhältnis relativ klein.

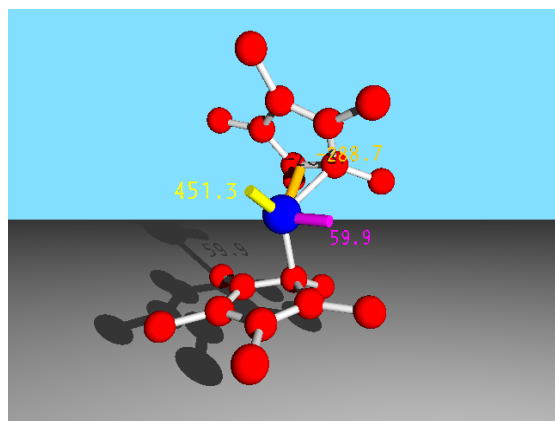
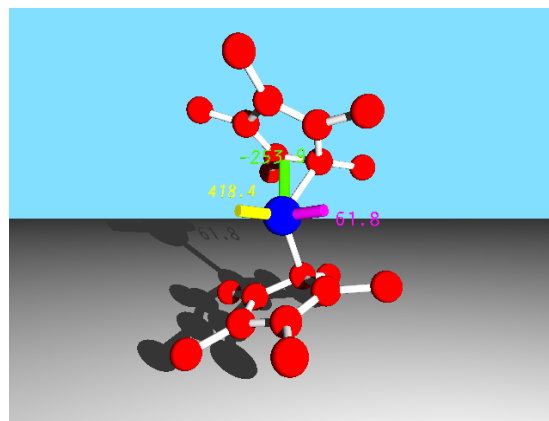
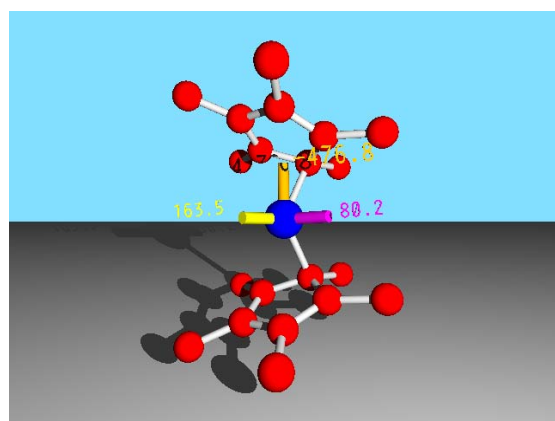
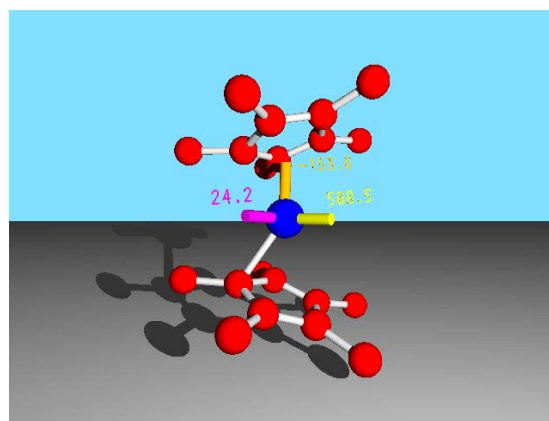

 $C_s$ 

 $C_2$ 

 $C_{2v}$ 

 $C_{2v}$ 

Abbildung 2.39.  $^{31}\text{P}$ -Hauptachsenwerte für die verschiedenen Konformationen von **28**.

Als schnellste Bewegung im Molekül ist die Rotation der Methylgruppen um die eigene Achse festzuhalten. Danach ist die etwas langsamere Rotation der Ringe anzusiedeln. Diese Bewegung ist allerdings immer noch zu schnell, um sie mit NMR-spektroskopischen Methoden einzufrieren. Als Nächstes ist auf der Zeitskala das Phänomen der Wechselbewegungen der Cp\*-Ringe angesiedelt und damit verbunden die intramolekulare Sprungdynamik des Phosphoratoms. Aus dieser Taumelbewegung des Phosphoratoms resultiert ein Hauptachsenwert von Null im  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Experiment. Das 2-D-Austauschexperiment sollte bei genügend tiefer Temperatur Sprungwinkel liefern, da beim Ausfrieren die Asymmetrieparameter  $\eta(^{31}\text{P})$  ungleich Null werden. Damit fände sich eine Übereinstimmung mit den in den Rechnungen bestimmten Hauptachsenwerten. Als letzte, relativ auf der NMR-Zeitskala langsame

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Bewegung findet ein Wechsel der  $\eta^1$ - $\eta^2$ -Anbindung zwischen den Ringen statt. Diese zeigt sich durch zwei Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experiment. Die dafür benötigte Energie wurde durch Linienformanalyse auf 7.4 kcal/mol berechnet. Zusammenfassend sei in Abbildung 2.40 noch einmal ein Überblick über die einzelnen Bewegungen des Moleküls im Kontext der NMR-Zeitskala gegeben:

- I) die Methylgruppenrotation führt zu einer Äquivalenz der Protonen,
- II) die Rotation der Cp\*-Ringe führt zur Äquivalenz aller Kohlenstoffatome im Ring,
- III) die Rotation des gesamten Kations spiegelt ein scheinbar axialsymmetrisches Molekül vor, für das Phosphoratom findet sich ein Hauptachsenwert von Null,
- IV) und die Wechselbewegung der Cp\*-Ringe verursacht bei etwa  $-20^\circ\text{C}$  die Koaleszenz der  $^{13}\text{C}$ -Signale im CP/MAS-Experiment.

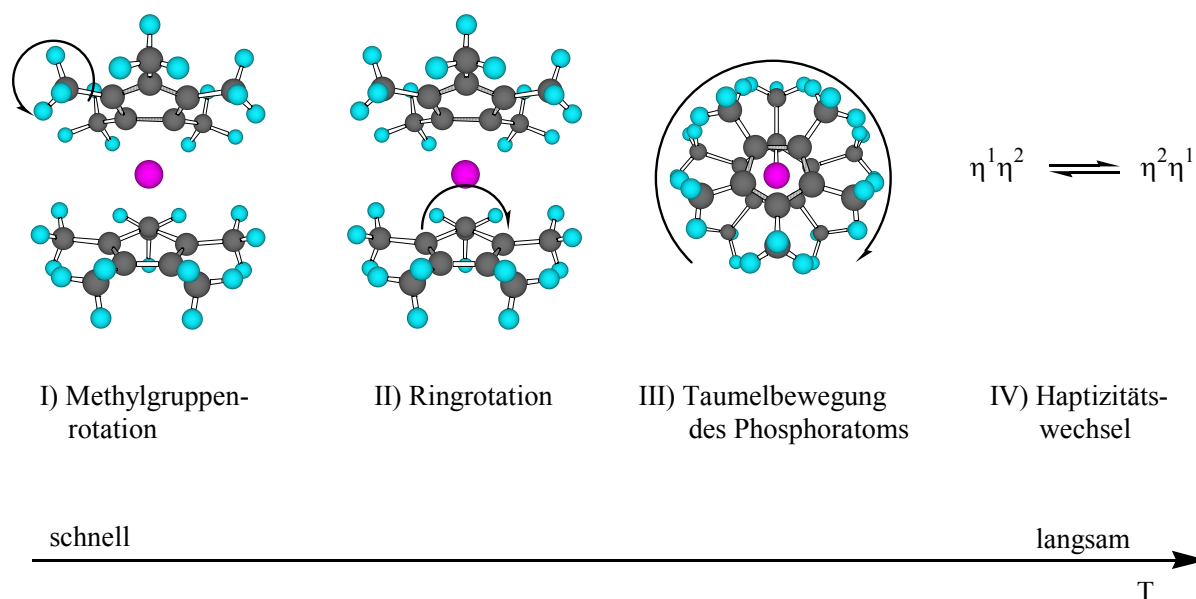


Abbildung 2.40: Die Bewegungen des Decamethylcyclopentadienyl-Phosphocenium-Kations **28** im Kontext der NMR-Zeitskala.

Verbindung **28** wurde desweiteren Massenspektrometrisch untersucht, die Ergebnisse werden ebenfalls durch theoretische Berechnungen ergänzt.

### *Massenspektrometrische Untersuchung*

Aufgrund des ionischen Charakters von **28** sind zur massenspektroskopischen Analyse nur spezielle Ionisationsmethoden geeignet<sup>[123]</sup>. Hierzu gehört die Elektrospray-Ionisation ESI, mit der es möglich ist, die Massen schwer verdampfbarer Substanzen zu bestimmen. Mittels dieser Technik gelang es das Kation unzersetzt in die Gasphase zu überführen und zu detektieren. Danach wurde es massenselektiert und einem MSMS-Experiment unterworfen, welches das Fragmentierungsverhalten des Kations dokumentiert. Dazu wurden etwa 100 µM der Verbindung **28** in Acetonitril gelöst und in die Gasphase überführt. Das Kation wurde isotonenrein isoliert und im Tandem-Experiment mit Argon zur Kollision gebracht. Dabei entstanden Fragmente mit jeweils an ein Phosphoratom gebundenen Cp\*-Ringen [Tab. 2.16].

Tabelle 2.16: *ESI-Experiment mit 28.*

Masse detektiert m/z	Fragment
301.205 (berechnet: 301.208)	Cp* <sub>2</sub> P <sup>+</sup> (Mutterion)
167.097	Cp*P <sup>+</sup> + H
166.089	Cp*P <sup>+</sup> •
165.081	Cp*P <sup>+</sup> - H
161.131	Cp*P <sup>+</sup> - 5 H
135.116	Cp* <sup>+</sup>
133.100	Cp* <sup>+</sup> - 2 H

Abbildung 2.41 (obere Bildhälfte) zeigt das detektierte Isotopenmuster des Decamethylcyclopentadienylphosphocenium-Kations **28**, das excellent mit dem Spektrum übereinstimmt, das auf der Basis der natürlichen Isotopenhäufigkeit berechnet wurde.

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

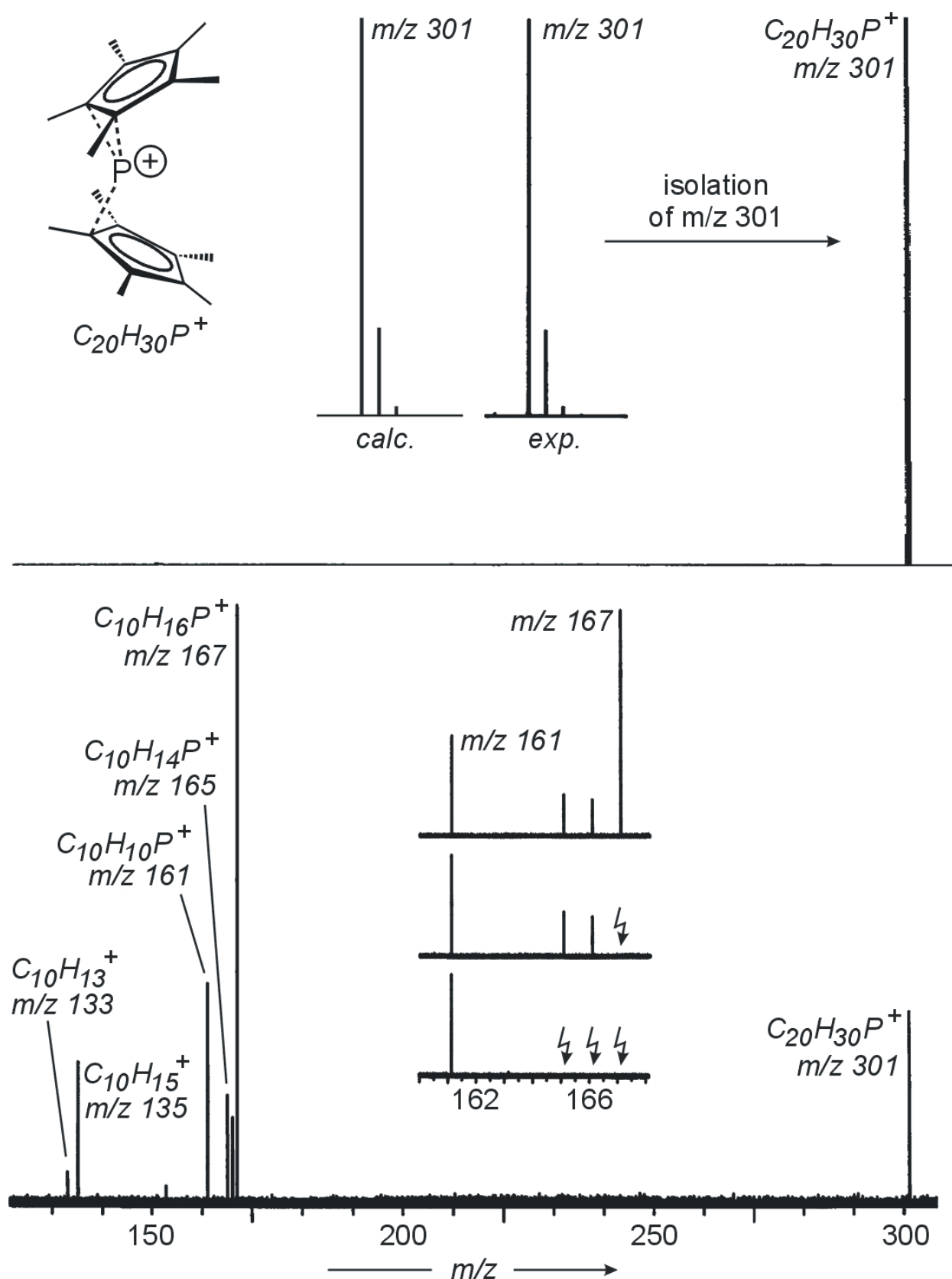


Abbildung 2.41: Fragmentierungsmuster des Decamethylcyclopentadienylphosphocenium-Kations **28** im ESI-FT-ICR-Massen-Spektrum.

Im unteren Bildteil von Abbildung 2.41 ist dokumentiert, wie im Tandem-Experiment die massenselektierten  $^{12}\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{P}^+$ -Ionen mit einem Hochfrequenz-Puls beschleunigt und einem Stoßexperiment mit Argon unterworfen werden (MS/MS, collision induced dissociation). Der Bildausschnitt ( $m/z = 160 - 168$ ) zeigt die Ergebnisse von Doppel-Resonanz-Experimenten, wobei Pfeile die Fragment-Ionen anzeigen, welche während der gesamten Dauer des Experiments an der ICR-Zelle entfernt werden. Bemerkenswert ist, daß die Intensität des Fragments bei  $m/z = 161$  sich nicht ändert, auch nicht, wenn alle schwereren Fragmente aus der Zelle entfernt werden. Dies beweist die direkte Bildung des Fragments aus dem Mutterion bei  $m/z = 301$  und schließt eine konsekutive Fragmentierung aus. Ein Mechanismus, welcher diesen Ergebnissen Rechnung trägt, ist in Abbildung 2.42 vorgestellt.

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

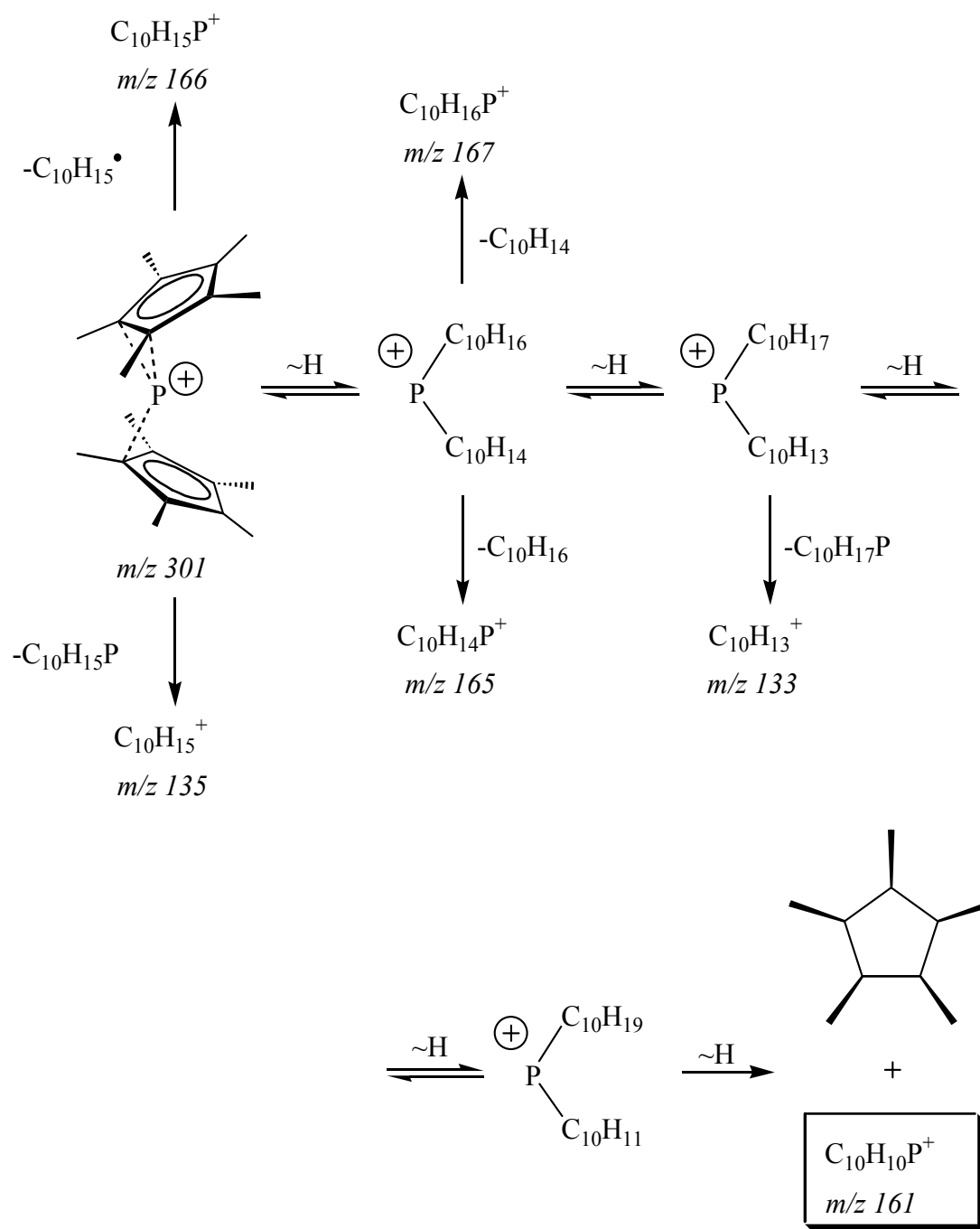


Abbildung 2.42: Postulierter Fragmentierungsmechanismus des Decamethylcyclopentadienyl-Phosphocenium-Ions im ESI-Experiment.

### Theoretische Berechnungen

Das Fragmentierungsmuster des ESI-FT-ICR-Massenspektrums zeigt den Zerfall des Decamethylcyclopentadienylphosphocenium-Ions in ein neutrales Pentamethylcyclopentan und ein



## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Fragment mit  $m/z = 161$  an. Um Erkenntnisse über die Struktur dieses Fragments zu erhalten, wurden Rechnungen auf B3LYP/6-31G\*-Basis durchgeführt. Die Energieinhalte der einzelnen Isomere der Summenformel  $C_{10}H_{10}P^+$  sind in Abbildung 2.43 aufgezeigt.

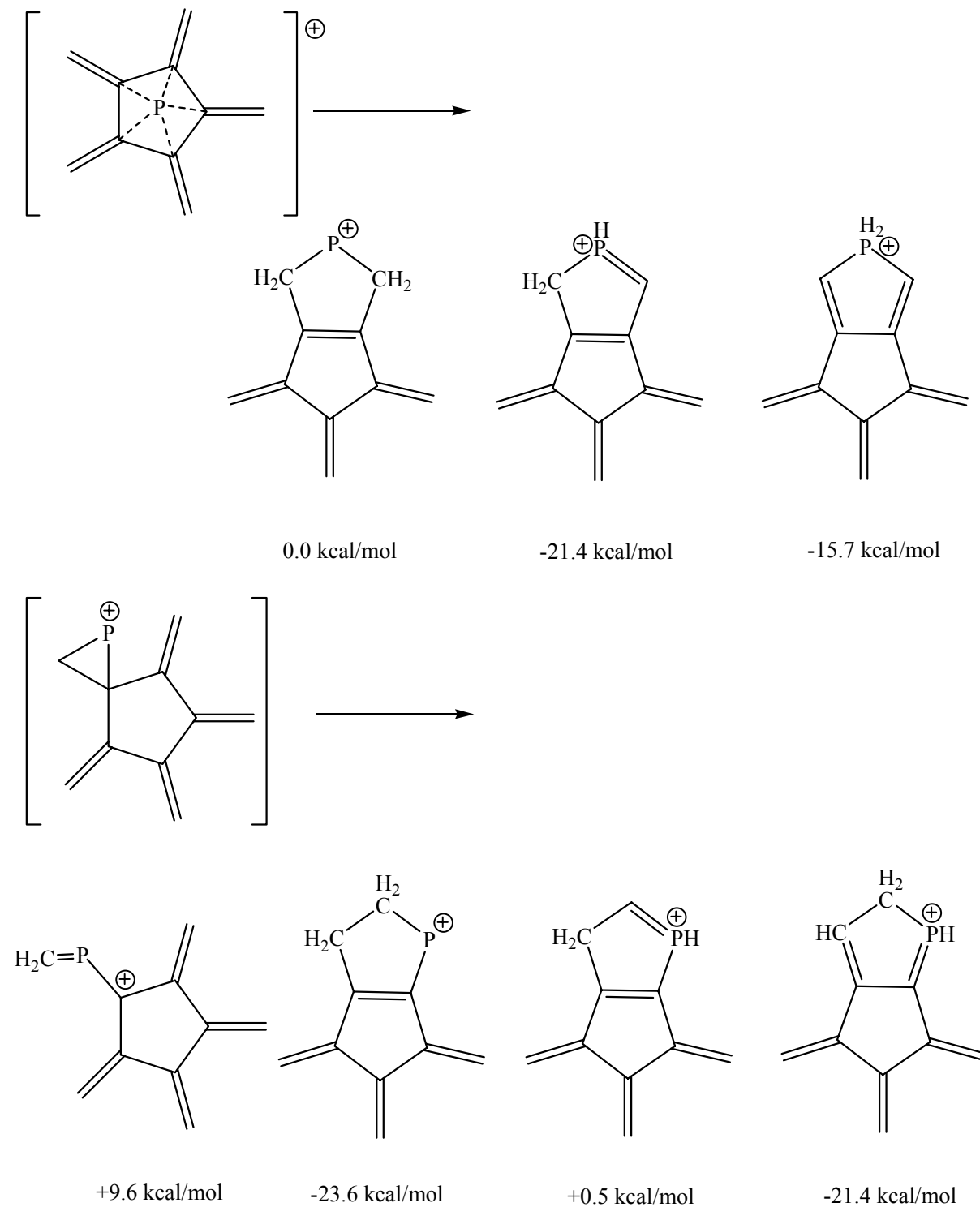


Abbildung 2.43: Berechnete Energieinhalte von Isomeren der Summenformel  $C_{10}H_{10}P^+$  ( $m/z = 161$ ).

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

Um genauere Informationen über den Fragmentierungsmechanismus des Decamethylcyclopentadienyl-Kations **28**, und somit bessere Grundlagen für weitere Berechnungen zu erhalten, wurde eine Methylgruppe des Cp\*-Liganden mit Deuteriumatomen markiert. Dabei wird zur Darstellung des Cp\*H-d<sub>3</sub> die Stufe des 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon mit deuteriertem Methyljodid über eine Grignard-Reaktion umgesetzt. Die Darstellung des deuterierten Kations Cp\*<sub>2</sub>P<sup>+</sup>-d<sub>6</sub> [Abb. 2.44] erfolgt auf erprobtem Wege. Dieses wurde wiederum einem ESI-FT-ICR-Experiment unterworfen.

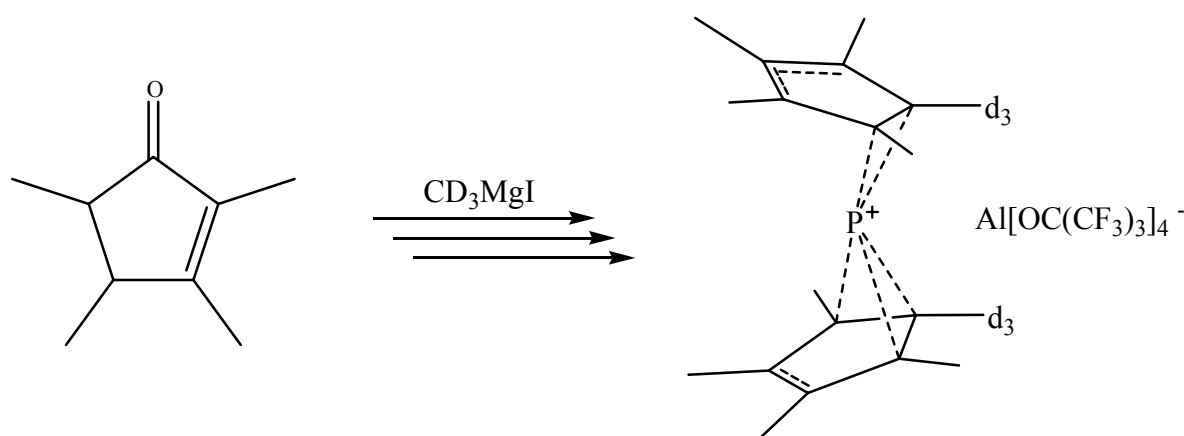


Abbildung 2.44: Darstellung des mit zwei deuterierten Methylgruppen versehenen Cp\*<sub>2</sub>P<sup>+</sup>-d<sub>6</sub>-Kations **28**.

Abbildung 2.45 zeigt den schon bekannten Bildausschnitt ( $m/z = 160 - 168$ ) des Doppelresonanzexperiments [Abb. 2.41] des nicht deuterierten Kations im Vergleich mit dem Fragmentierungsmuster der deuterierten Verbindung, wobei zusammengehörige Signale miteinander durch gepunktete Linien verbunden sind. Aufgrund des vorliegenden Signalmusters ist es möglich, einen reversiblen Wanderungsprozeß der Wasserstoffatome auszuschließen. Desweiteren ist es bemerkenswert, daß die Existenz des Fragments bei  $m/z = 164$  der deuterierten Verbindung (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>D<sub>3</sub>P<sup>+</sup>) eine kontinuierliche Abgabe jeweils eines Wasserstoffatoms einer Methylgruppe an den zweiten Ring ausschließt.

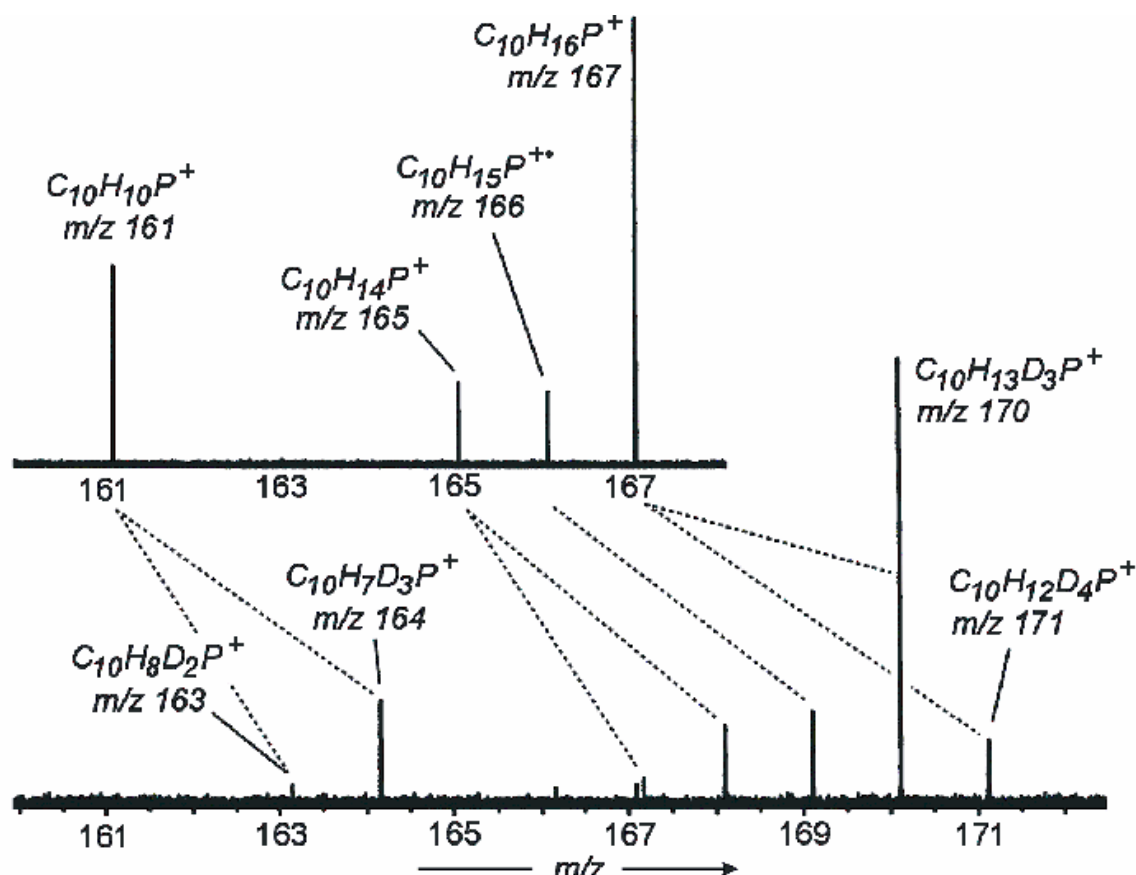


Abbildung 2.45: Bildauschnitt des Tandem-MS-Experiments des undeuterierten Kations **28** im Vergleich mit der deuterierten Verbindung. Zusammengehörige Signale sind miteinander verbunden.

In einer abschließenden Untersuchung, die zur Bestimmung der zur Fragmentierung des Decamethylcyclopentadienyl-Kations benötigten Stoßenergie dienen sollte, wurde die Verbindung **28** im MSMS-Experiment mit einem  $CO_2$ -Laser ( $\bar{\nu} = 982\text{ cm}^{-1}$ ) bestrahlt. Eine zuvor angefertigte Analyse des Absorptionsverhaltens von **28** im Infrarot-Bereich zeigt, daß die Verbindung bei  $\sim 975\text{ cm}^{-1}$  absorbiert. Die Simulation des IR-Spektrums weist die Methylgruppen des  $Cp^*$ -Ringes als Resonanz aus. Das Experiment zeigt, daß das Kation bei der Wellenlänge des Lasers absorbiert und daher bei Bestrahlung in der Gasphase zerfällt. Die Fragmente die dabei entstehen sind die gleichen, die man bei dem stoßinduzierten Zerfall mit Argon [s. Abb. 2.41] beobachtet. Variiert man die Einstrahlzeit des Lasers von 200 ms – 2000 ms, so kann man den Umsatz des Kations als natürlichen Logarithmus der Intensität im Verhältnis zur Gesamtintensität als Funktion der Zeit betrachten. Die Auftragung  $t(s)$  gegen  $\ln(I/I^0)$  zeigt eine starke Streuung der Meßwerte [Abb. 2.46], die keine Bestimmung der

## 2 Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-Kation

---

Stoßenergie in ausreichender Genauigkeit zuläßt. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, daß das Kation zu leicht ist, um die Einstellung des thermischen Gleichgewichts über die Absorption und Emission der Photonen erfolgreich zu erreichen<sup>[124]</sup>.

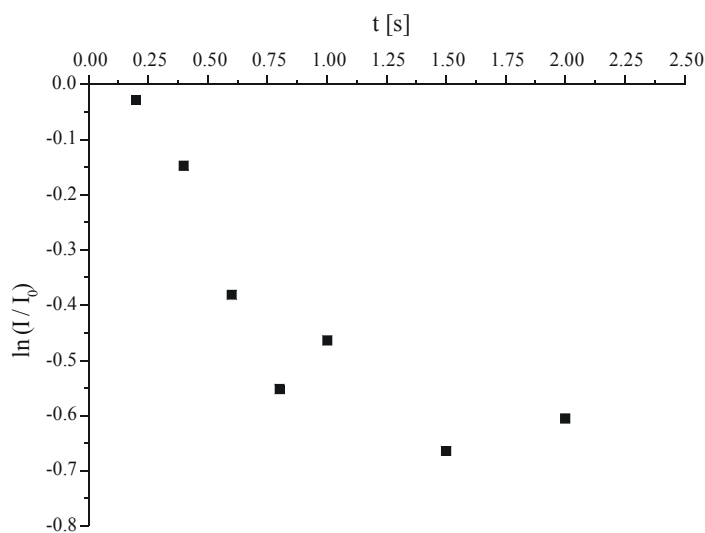


Abbildung 2.46: Auftragung der Lasereinstrahlzeit  $t(s)$  gegen  $\ln(I/I^0)$ .

### 3 Substitutionsmustervariationen am Cp-Liganden

#### 3.1 Einführung

Versuche, einkristalline Phosphocenium-Salze  $[\text{Cp}_2\text{P}]^+\text{X}^-$  durch Änderung des Lösungsmittels und/oder der Kationen-Spezies  $\text{X}^-$  zu erhalten, sind in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben worden. Als dritte Variante zur Einkristallgewinnung bietet sich die Änderung der Substituenten am Cp-Ligandensystem des Phosphenium-Kations an [s. Kap. 2.2]. Zur Realisierung des Syntheseziels war es zunächst erforderlich, Lithiumcyclopentadienide unterschiedlichen Substitutionsmusters herzustellen, um diese dann nach bekannten Verfahren über die Stufe der korrespondierenden Chlorphosphane zu Phosphocenium-Derivaten umzusetzen. Als Modellsubstanzen wurden das Ethyl(tetramethyl)-cyclopentadienyl-Lithium (**30**) und das Tetramethylcyclopentadienyl-Lithium (**31**) ausgewählt.

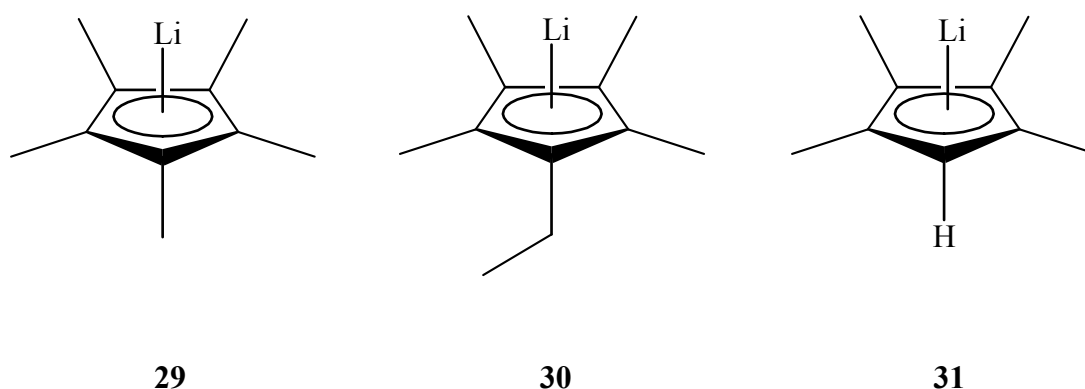


Abbildung 3.1: Cp-Ligandensysteme: Pentamethylcyclopentadienyl-Lithium ( $\text{Cp}^*\text{Li}$ ) (**29**), Ethyl(tetramethyl)cyclopentadienyl-Lithium ( $\text{Cp}'\text{Li}$ ) (**30**) und Tetramethylcyclopentadienyl-Lithium ( $\text{Cp}^x\text{Li}$ ) **31**.

Während in der Literatur für den Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden das Symbol  $\text{Cp}^*$  etabliert ist, haben sich für anders substituierte Cyclopentadienyl-Liganden noch keine feste Abkürzungen eingebürgert. Der Einfachheit halber sollen im Folgenden für den Ethyl(tetramethyl)cyclopentadienyl-Liganden  $\text{Cp}'$  und für den Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden  $\text{Cp}^x$  als Kurzform benutzt werden [Abb. 3.1].

#### 3.2 Darstellung neuer Liganden

Die Darstellung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  und  $\text{Cp}^x\text{H}$ <sup>[125]</sup> erfolgt bis zur Stufe des 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon analog der  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Synthese. Danach wird anstelle der Methylgruppe entweder die Ethylgruppe eingeführt, um  $\text{Cp}^*\text{H}$  (**36**) zu erhalten, oder aber das Enon mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und durch anschließende Dehydratisierung in das  $\text{Cp}^x\text{H}$  (**34**) überführt [Abb. 3.2].

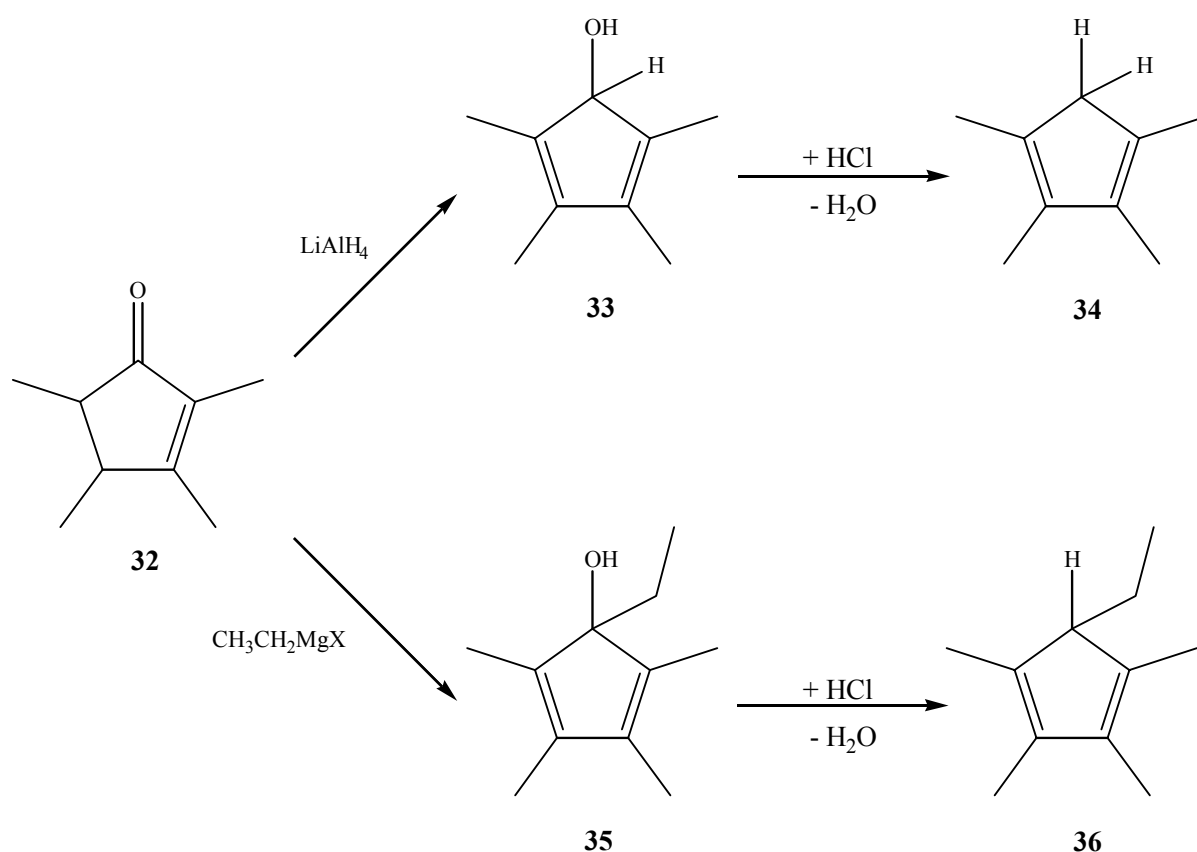


Abbildung 3.2: Darstellung der Liganden  $\text{Cp}^*\text{H}$  **36** und  $\text{Cp}^x\text{H}$  **34**.

Wegen der Lichtempfindlichkeit werden **34** und **36** unter Lichtausschluß destilliert und anschließend nach gleichem Verfahren wie bei  $\text{Cp}^*\text{H}$  mit *n*-Butyl-Lithium metalliert<sup>[126]</sup>. Ähnlich der Darstellung des  $\text{Cp}^*\text{-Li}$  fallen **34** und **36** nach mehrfacher Aufreinigung in Form hellgelber, pyrophorer Pulver an.

### 3.3 Darstellung von Chlor-Cp-Ligand-phosphanen

#### 3.3.1 Darstellung des Chlor-bis(1-ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)- (37) und des Chlor-bis(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)phosphans (38)

Die Synthese der beiden Phosphate  $\text{Cp}^x_2\text{PCl}$  und  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  verläuft über die Umsetzung zweier Äquivalente  $\text{Cp}^x\text{Li}$  bzw.  $\text{Cp}^*\text{Li}$  mit  $\text{PCl}_3$  in *n*-Hexan bei Raumtemperatur [Abb. 3.3]. Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs des  $\text{Cp}^x\text{Li}$  muß nicht wie bei der Darstellung von  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit einem großen Überschuß an Lithiumsalz gearbeitet werden. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es dennoch zweckmäßig,  $\text{Cp}^*\text{Li}$  im moderaten Überschuß einzusetzen.

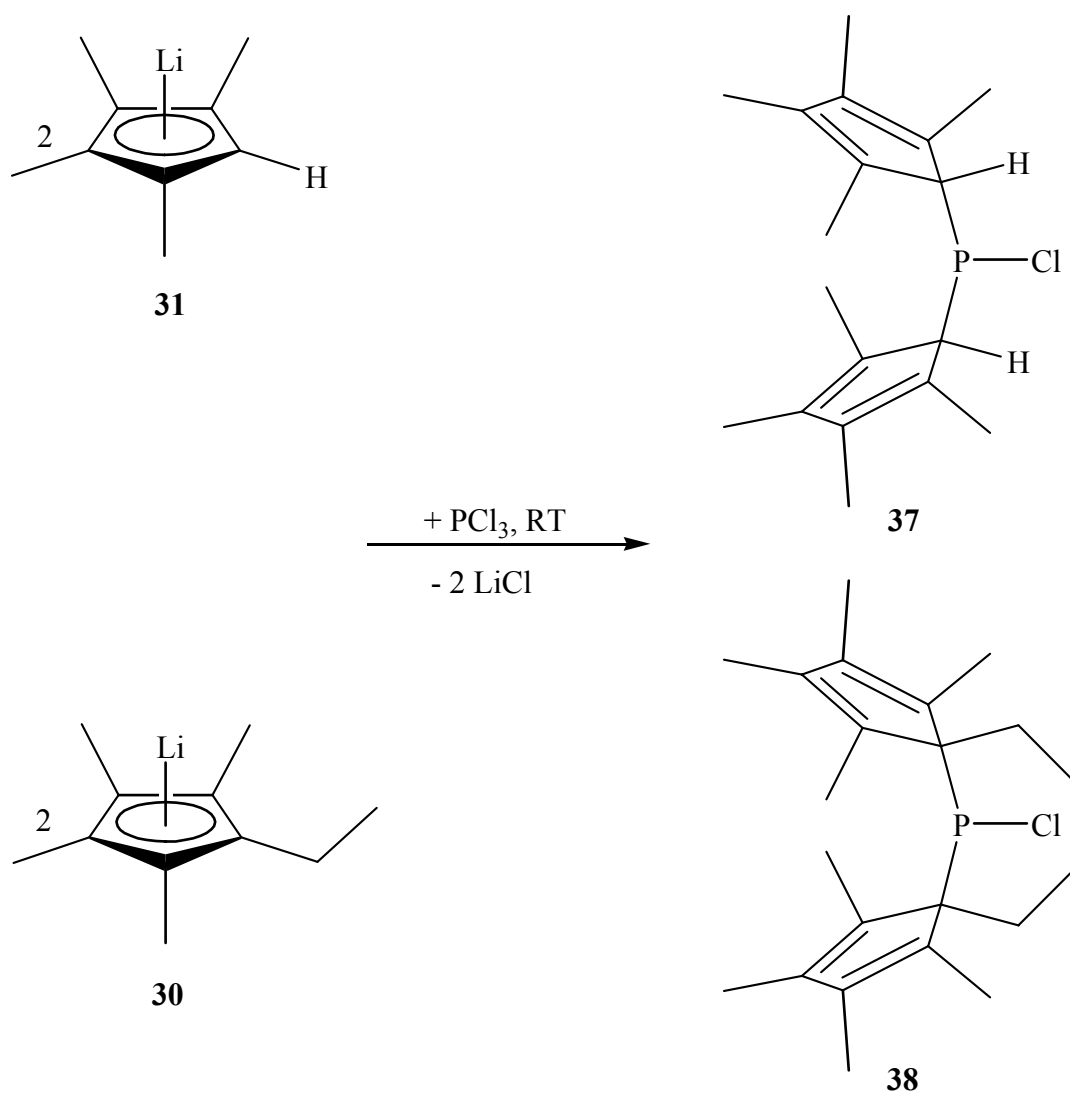


Abbildung 3.3: Darstellung von  $\text{Cp}^x_2\text{PCl}$  (37) und  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  (38).

#### 3.3.2 Darstellung des Chlor(1-ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)phosphans (39)

Zur Herstellung des unterschiedlich-substituierte Cp-Liganden tragenden Chlorphosphans **39** ist es präparativ günstig, das sterisch geringer beanspruchte  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  mit  $\text{Cp}'\text{Li}$  in *n*-Hexan bei Raumtemperatur umzusetzen [Abb. 3.4].

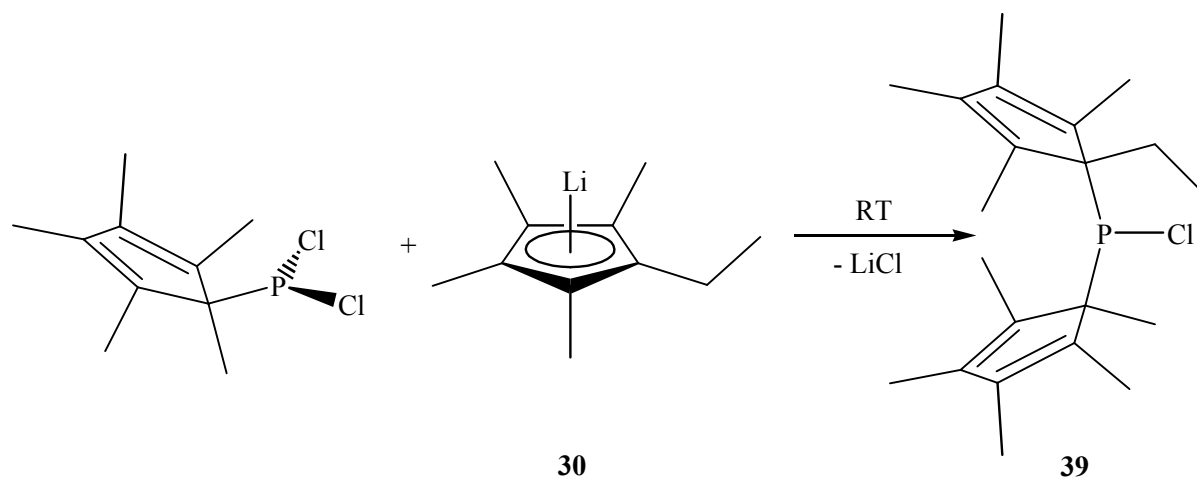


Abbildung 3.4: Darstellung des gemischt-substituierten Chlorphosphans  $\text{Cp}^*\text{Cp}'\text{PCl}$  (**39**).

#### 3.3.3 Darstellung des Dichlor-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-phosphans (40)

Die Darstellung von  $\text{Cp}^x\text{PCl}_2$  (**40**) erfolgt analog der Synthese von  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ . Dabei wird  $\text{Cp}^x\text{Li}$  mit  $\text{PCl}_3$  im Verhältnis 1:1 in *n*-Hexan bei 0°C umgesetzt. Neben dem gewünschten Produkt **40** bilden sich noch ca. 10 % an  $\text{Cp}^x_2\text{PCl}$ , welches sich durch destillatives Aufreinigen entfernen lässt.

$\text{Cp}^x$  weist eine etwas schwächere  $\pi$ -Donoreigenschaft als  $\text{Cp}^*$  oder  $\text{Cp}'$  auf, da durch die fehlende Alkylgruppe des  $\text{Cp}^x$ -Anions die Nukleophilie und die damit verbundene Reaktivität leicht herabgesetzt wird. Daraus ergibt sich eine etwas längere Reaktionszeit gegenüber den entsprechenden Synthesen anderer Cp-Ligand-Phosphane.



### 3.3.4 NMR-Daten der dargestellten Phosphane

Die chemischen Verschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale aller Monochlordicyclopentadienylphosphane liegen in einem engen Bereich von  $\delta = -160$  ppm bis 166 ppm, während die Dichlor-Cp-Phosphan-Signale chemische Verschiebungen von  $\delta = 133$  ppm bis 142 ppm aufweisen. Beim Vergleich der  $\text{Cp}^*$ - und  $\text{Cp}^x$ -substituierten Chlorphosphane fällt auf, daß bei den  $\text{Cp}^x$ -Phosphanen die Phosphorsignale von Monochlor- und Dichlorverbindung näher beieinander liegen.

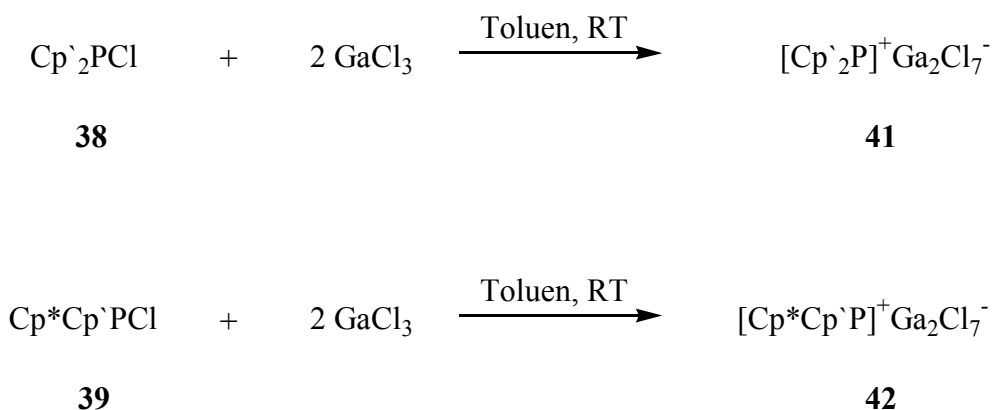
Bekanntlich wird durch den  $\sigma$ -Donor-Effekt der Methylgruppen die  $\pi$ -Donorfähigkeit des Cp-Liganden erhöht. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je mehr Methylgruppen sich am Cp-Ring befinden, da die delokalisierte negative Ringladung durch eine Erhöhung der Methylgruppenszahl (+I-Effekt) besser stabilisiert wird. Im Falle des  $\text{Cp}^x\text{PCl}_2$  kommt es durch das Fehlen einer Methylgruppe zur Erniedrigung der  $\eta^2$ -Population im Molekül und damit zu einem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Hochfeld-Shift (bezogen auf den des  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ ). Übereinstimmend mit diesen Überlegungen erscheint das Signal für die  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ -Verbindung mit dem „größeren“ Ethylsubstituenten bei tiefstem Feld und das für die gemischt-substituierte Verbindung  $\text{Cp}^*\text{Cp}^i\text{PCl}$  zwischen den Signalen der beiden gleichartig substituierten  $\text{Cp}^*_2$ - bzw.  $\text{Cp}^i_2$ -Chlorphosphane. P-H-Kopplungen werden als Folge der Moleküldynamik bei Raumtemperatur nicht registriert.

Tabelle 3.1: Chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) im  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen 37 - 40 im Vergleich mit bereits bekannten Phosphanen.

Verbindung	Verschiebungswerte $\delta$ im $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR
$\text{Cp}^x_2\text{PCl}$ (37)	160,0 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{Cp}^*_2\text{PCl}$	163,3 ppm (Pentan)
$\text{Cp}^i_2\text{PCl}$ (38)	167,1 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{Cp}^*\text{Cp}^i\text{PCl}$ (39)	166,6 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{Cp}^x\text{PCl}_2$ (40)	142,2 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{Cp}^*\text{PCl}_2$	133,3 ppm (Pentan)

#### 3.4 Umsetzungen der Cp'-substituierten Phosphane

Zur Synthese der korrespondierenden Phosphenium-Kationen wurden Cp'<sub>2</sub>PCl (**38**) und Cp\* Cp'PCl (**39**) mit jeweils zwei Äquivalenten GaCl<sub>3</sub> in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt [Gl. 3.1].



Gleichung 3.1: Umsetzungen der Chlorphosphane **38** und **39** zu den Phospheniumkationen **41** und **42**.

Man erhält in beiden Fällen braunrote, nicht zur Kristallisation zu bringende Wachse. Das zwei unterschiedliche Cp-Liganden tragende Phosphenium-Salz **42** besitzt einen deutlich helleren Farbton als das symmetrisch substituierte Derivat **41** und löst sich besser in Toluol. Die chemischen Verschiebungen der <sup>31</sup>P-NMR-Signale beider Verbindungen sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Tabelle 3.2: <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen δ (ppm) von **41** und **42**.

Verbindung	Verschiebungswerte δ im <sup>31</sup> P-{ <sup>1</sup> H}-NMR
[Cp' <sub>2</sub> P] <sup>+</sup> Ga <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup>	-2,0 ppm (Toluen)
[Cp* Cp'P] <sup>+</sup> Ga <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup>	-1,6 ppm (Toluen)

### 3.5 Der $\text{Cp}^x$ -Ligand

Mit der Erstsynthese  $\text{Cp}^x$ -substituierter Chlorphosphane eröffnen sich neue Aspekte zur Generierung weiterer interessanter Verbindungen. So sollte sich  $\text{Cp}^x\text{PCl}_2$  als Synthon für ein neuartiges Phosphafulven erweisen (s.u.). Durch das Vorliegen eines aciden Protons am Cp-Ring verfügt der  $\text{Cp}^x$ -Ligand zudem über ein weiteres reaktives Zentrum, ohne dadurch seine präparativ vorteilhaften Eigenschaften, z.B. die dem  $\text{Cp}^*$  entsprechende thermische Stabilität, zu verlieren.

#### 3.5.1 Phosphafulvene

Durch geeignete Basen (z.B. DBU,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{Tms})_2$ ) sollten sich bei den  $\text{Cp}^x$ -Chlorphosphanen HCl-Eliminierungen durchführen lassen [Abb. 3.5]. Die niederkoordinierten C-Element-Verbindungen vom Fulventyp, welche daraus resultieren würden, stellen interessante Studienobjekte dar. Bereits existierende Verbindungen des Phosphafulventyps sind auf anderem Wege synthetisiert und untersucht worden, so z. B. Verbindungen vom Indenyl- und Fluorenyltyp<sup>[127,128]</sup> [Abb.3.6].

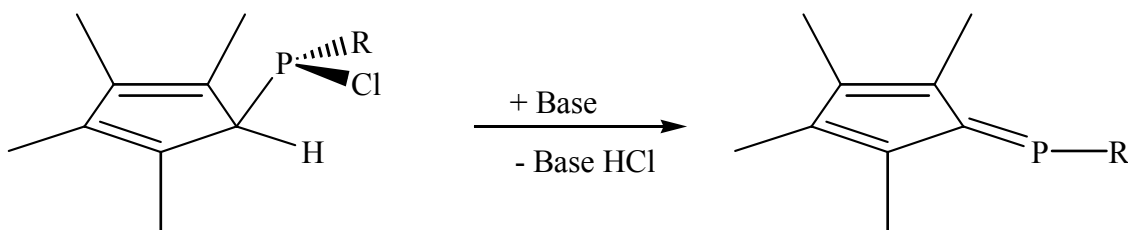


Abbildung 3.5: HCl-Eliminierung bei  $\text{Cp}^x$ -Chlorphosphanen unter Bildung von Phosphafulvenen.

### 3 Substitutionsmustervariationen am Cp-Liganden

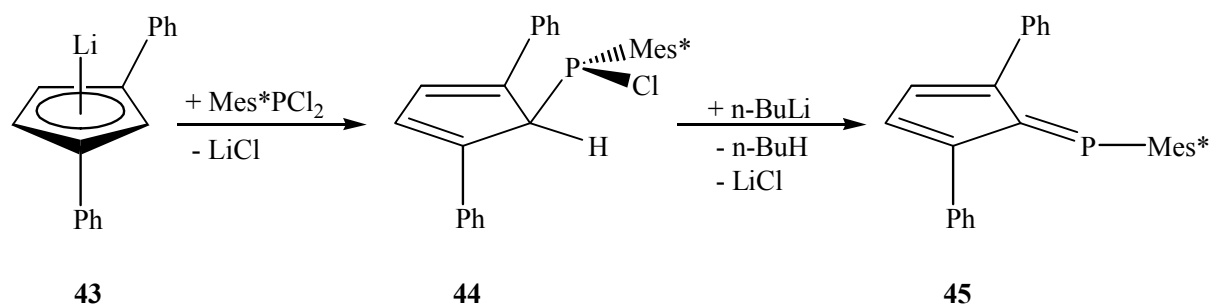


Abbildung 3.6: Erstsynthese eines Phosphafulvens.

In den Phosphaalkenen besitzt der Methylenkohlenstoff gemäß den Paulingschen Elektronegativitäten eine negative, und das Phosphoratom eine positive Partialladung. Durch Delokalisierung der negativen Ladung in das konjugierte System des Phosphafulvens erfährt das Molekül eine elektronische Stabilisierung, die sich z. B. in der Zahl zusätzlicher mesomerer Grenzstrukturen dokumentieren läßt [Abb. 3.7].

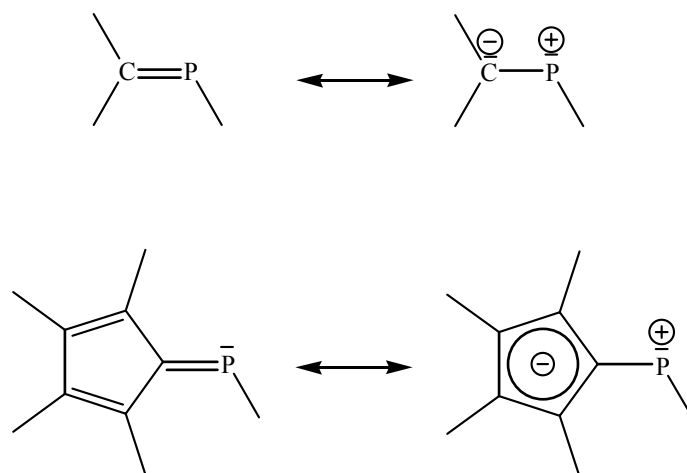
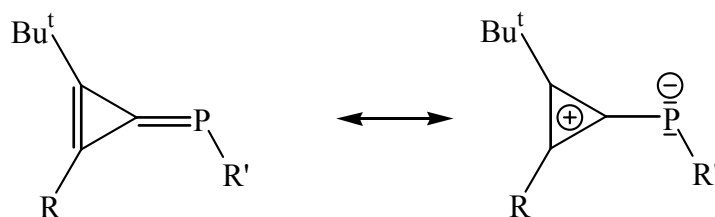


Abbildung 3.7: Zusätzliche mesomere Grenzstrukturen beim Phosphafulven.

Verbindungen dieses Typs zeichnen sich durch eine ausgeprägte Tieffeldlage im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aus (z. B. Verbindung **45**:  $\delta = 321,5$  ppm). Im Gegensatz zu den Phosphafulven steht die Gruppe der Phosphatriafulvene, die durch eine inverse Elektronendichte in für Phosphaalkene extreme Hochfeldbereiche vorstoßen<sup>[129]</sup>. So findet sich z.B. die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung für die Verbindung mit  $\text{R} = \text{tBu}$  und  $\text{R}' = \text{Tms}$  bei  $-74.1$  ppm [Abb. 3.8].



(R = <sup>t</sup>Bu, R' = Tms, Mes;  
R = 1-Ad, R' = Tms, Mes)

Abbildung 3.8: Mesomere Grenzstrukturen bei Phosphatrimethylfulvenen.

### 3.5.2 Versuche zur Darstellung von 1-Phosphafulvenen

#### 3.5.2.1 Umsetzung von Dichlor-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-phosphan mit Triethylamin

Die erfolgreiche Darstellung des Dichlortetramethylcyclopentadienylphosphans **40** eröffnete den Zugang zu stabilisierten Phospheniumkationen, die aus **40** durch baseninduzierte HCl-Eliminierung zugänglich wären.

Werden zu einer Lösung von  $\text{Cp}^x\text{PCl}_2$  in *n*-Hexan äquimolare Mengen  $\text{NEt}_3$  gegeben, bildet sich ein Niederschlag, und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung werden verschiedene Signale im Bereich von  $\delta = 40$  bis 120 ppm registriert. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und Einengen der Reaktionslösung erhält man ein kristallines Reaktionsprodukt, das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei  $\delta = 73.9$  ppm aufweist. Im Massenspektrum findet man den Peak der höchsten Massenzahl bei  $m/e = 372$ , was einem Ion der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^x_2\text{P}_2\text{Cl}_2]^+$ , d. h. dem Dimeren **47** des erwarteten Chlormethylenphosphans, entspricht. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (s.u.) bestätigt die Dimerstruktur von **47**. Ein möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung des Dimers ist in Abb. 3.1 formuliert.

### 3 Substitutionsmustervariationen am Cp-Liganden

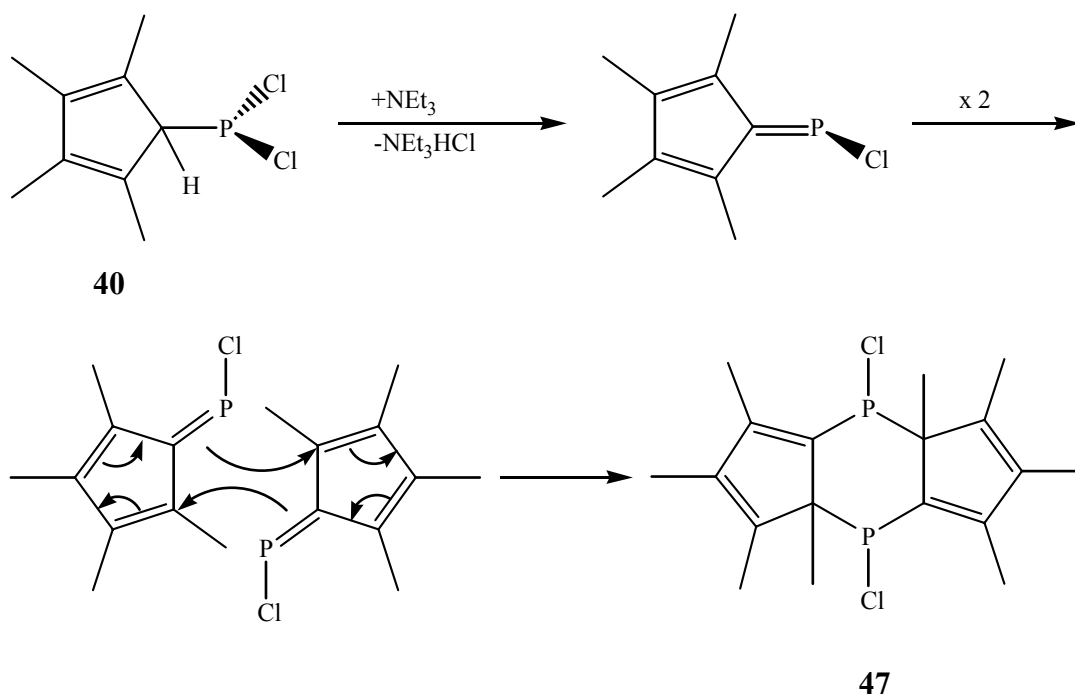


Abbildung 3.9: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung des Phosphafulvendimers **47**.

#### 3.5.2.2 Strukturdaten des dimeren Phosphafulvens

Die Kristalle der Verbindung **47** sind triklin und gehören der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (No.2) an. Die Dimensionen der Elementarzelle betragen  $a = 7914.6(6)$  pm,  $b = 8116.7(5)$  pm und  $c = 8647.2(7)$  pm mit  $\alpha = 69.022(4)^\circ$ ,  $\beta = 88.749(4)^\circ$  und  $\gamma = 63.097(4)^\circ$  [Abb.3.10].

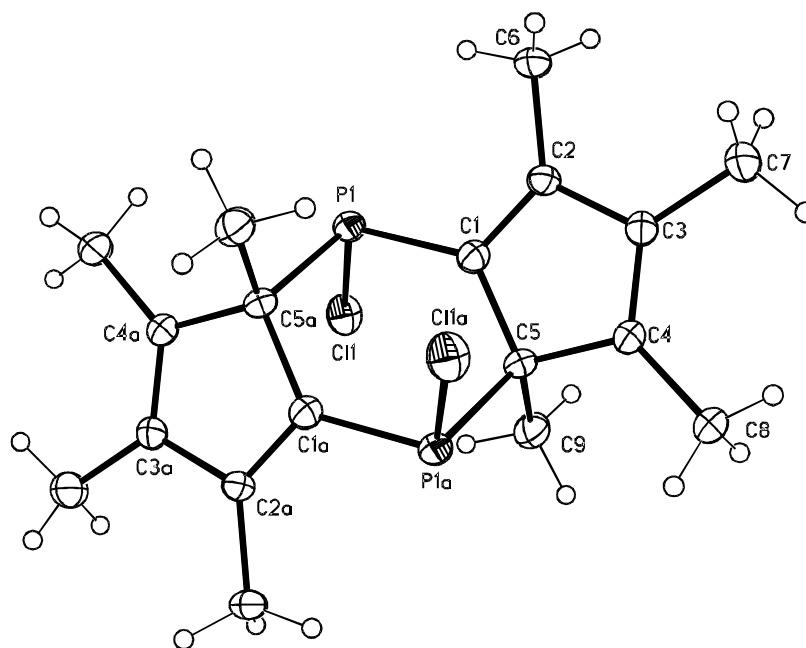


Abbildung 3.10: Kristallstruktur von **47**.

### 3 Substitutionsmustervariationen am Cp-Liganden

Das Molekül besteht aus zwei planaren Fünfringen, die zwei Seiten eines sesselförmigen Sechsrings bilden. Im Sechsring stehen sich die Phosphoratome in 1,4-Position gegenüber. Die Chloratome sind sich und den Methylgruppen, die sich am  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom befinden, entgegen gerichtet [Abb. 3.11].

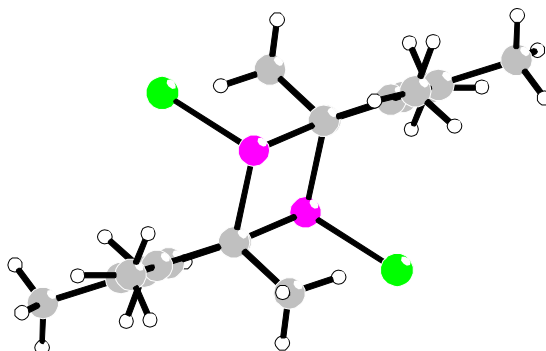


Abbildung 3.11: *Reduzierte Seitenansicht von 47.*

Die P-Cl-Bindungslänge ist mit 209.38 pm gegenüber dem Standardwert von 204 pm deutlich aufgeweitet. Die P-C-Bindungslängen im Sechsring variieren beträchtlich. So ist die P(1)-C(1)-Bindung mit 179.1 pm gegenüber dem üblichen Wert von 185 pm stark verkürzt und die P(1)-C(5) Bindung mit 188.1 pm leicht aufgeweitet. Die Winkelsumme des Phosphoratoms beträgt  $303.7^\circ$ ; es ist somit wie erwartet trigonal-pyramidal koordiniert [Tab. 3.3].

Tabelle 3.3: *Bindungslängen und –winkel von 47.*

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Cl(1)-P(1)	209.38(11)	C(1)-P(1)-C(5)a	100.07(14)
P(1)-C(1)	179.1(3)	C(1)-P(1)-Cl(1)	103.39(11)
P(1)-C(5)a	188.1(3)	C(5)a-P(1)-Cl(1)	100.23(10)

### 3 Substitutionsmustervariationen am Cp-Liganden

Aufgrund des Molekülbaus besitzt der Cp-Ring eine verzerrte Geometrie. Die Einfachbindungslängen sind mit 151.0 und 151.9 pm verkürzt (Durchschnittswert  $\sim 154$  pm), während die Doppelbindungen mit 134.8 und 136.2 pm kaum vom üblichen Wert von 135 pm abweichen. Die C(2)-C(3)-Bindungslänge ist mit 146 pm für eine Einfachbindung zwischen zwei  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffen nicht ungewöhnlich.

Tabelle 3.4: Bindungslängen im Cp-Ring von **47**.

Bindungslängen [pm]			
C(1)-C(2)	136.2(5)	C(3)-C(4)	134.8(5)
C(1)-C(5)	151.9(4)	C(4)-C(5)	151.0(4)
C(2)-C(3)	146.0(4)		

#### 3.5.2.3 Derivatisierung des dimeren Phosphafulvens

In einem ersten Derivatisierungsexperiment am Phosphafulven **47** wurde untersucht, ob die Eliminierung beider Chloratome möglich ist [Abb. 3.12]. Dazu wurde **47** bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten DMAP in *n*-Hexan umgesetzt. Beim Zusammengeben der Komponenten bildet sich spontan ein Niederschlag, der auch in stark polaren Lösungsmitteln nur schwer löslich ist. Sein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt gegenüber der Ausgangsverbindung **47** mit 76.63 ppm ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) eine kaum veränderte Resonanz. Die Konstitutionsdiagnose ergab, dass sich das DMAP-Addukt **48** gebildet hat.



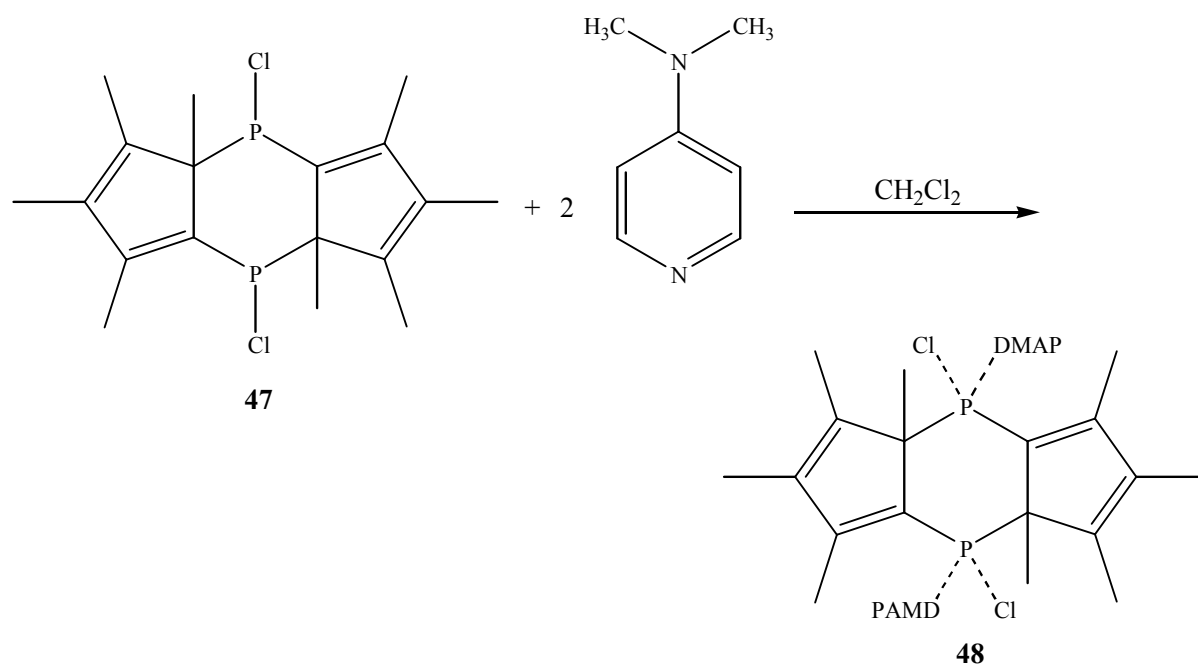


Abbildung 3.12: Darstellung des DMAP-Adduktes **48**.

#### 3.5.3 Quantenchemische Rechnungen am Chlor-1-phosphafulven-System

Zur genaueren Charakterisierung der Bindungsverhältnisse und der Ladungsverteilung im Chlorphosphafulven **47** wurden ab initio Berechnungen<sup>[130]</sup> am Stammsystem durchgeführt. Aus den Kalkulationen erhält man Informationen über Bindungslängen, Bindungswinkel, Ladungsverteilungen [Abb. 3.13] und NMR-Daten des Moleküls [Tab. 3.5] und somit Auskunft darüber, ob die Verbindung als Monomeres stabil sein sollte. Die Rechnung wurde auf dem RHF-Niveau mit 6-31 G\*-Basis durchgeführt, wobei eine planare Geometrie ( $C_s$ -Symmetrie) vorgegeben wurde. Wie die Frequenzanalyse belegt, handelt es sich bei der ermittelten Struktur um ein Minimum.

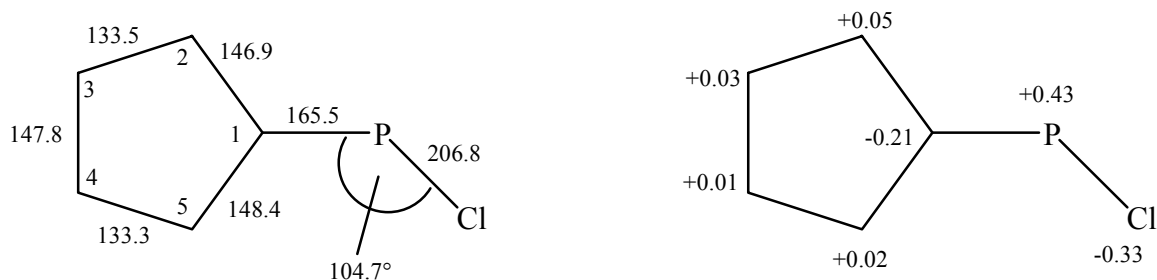


Abbildung 3.13: Bindungslängen [pm] und Ladungsverteilung im berechneten Chlorphosphafulven-Stammsystem.

### 3 Substitutionsmustervariationen am Cp-Liganden

Die errechneten Bindungslängen im Molekül liegen im Erwartungsbereich für eine Situation mit lokalisierten Bindungen. Der Einfluß der ionischen mesomeren Grenzstruktur macht sich kaum bemerkbar, da weder die P-C1 Bindung aufgeweitet, noch eine Verkürzung der P-Cl Bindung erkennbar ist. Desweiteren ist keine Verteilung negativer Bindungsanteile auf den Ring sichtbar und die positive Polarisierung des Phosphoratoms liegt unter Berücksichtigung der Elektronegativitätsdifferenzen zwischen C-P und P-Cl im normalen Bereich. Dies ist damit zu erklären, daß der Chlorsubstituent als starker  $\sigma$ -Akzeptor und extrem schwacher  $\pi$ -Donor eher zur Destabilisierung einer positiven Ladung am P-Atom beiträgt. Der berechnete Phosphorshift liegt deshalb mit 200.3 ppm in einem für Phosphaalkene normalen Bereich chemischer Verschiebung.

Tabelle 3.5: Berechnete  $^{31}\text{P}$ -NMR-Shifts und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Ringkohlenstoffe im Chlorphosphafulven-Stammsystem.

$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]		$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	
<b>P</b>	200.3	<b>C1</b>	182.6
		<b>C2</b>	99.8
		<b>C3</b>	115.7
		<b>C4</b>	113.7
		<b>C5</b>	105.8

Die durchgeführten ab initio Rechnungen sprechen nicht für eine starke Mesomeriebeteiligung der dipolaren Grenzstruktur. Trotzdem zeigte sich durch die Dimerisierung des Phosphafulvens, dass ein ausreichend großes Dipolmoment für eine „Kopf-Schwanz-Umlagerung“ vorhanden ist. Mit einem anderen Substituenten anstelle des Chloratoms, welcher weniger elektrophil wäre und einen besseren  $\pi$ -Donator darstellte, sollte eine Stabilisierung des Monomeren möglich sein.

3.5.4 Darstellung von gemischten Chlor-Cp<sup>x</sup>-Phosphanen

Nach der erfolgreichen Darstellung des Cp<sup>x</sup><sub>2</sub>PCl steht ein erstes Synthon zur Generierung eines stabilen Phosphafulvens zur Verfügung. Desweiteren bietet sich die nachfolgend beschriebene Umsetzung zu einem Phosphaallylssystem an [Abb. 3.14; s. auch Kap. 3.5.2.3]:

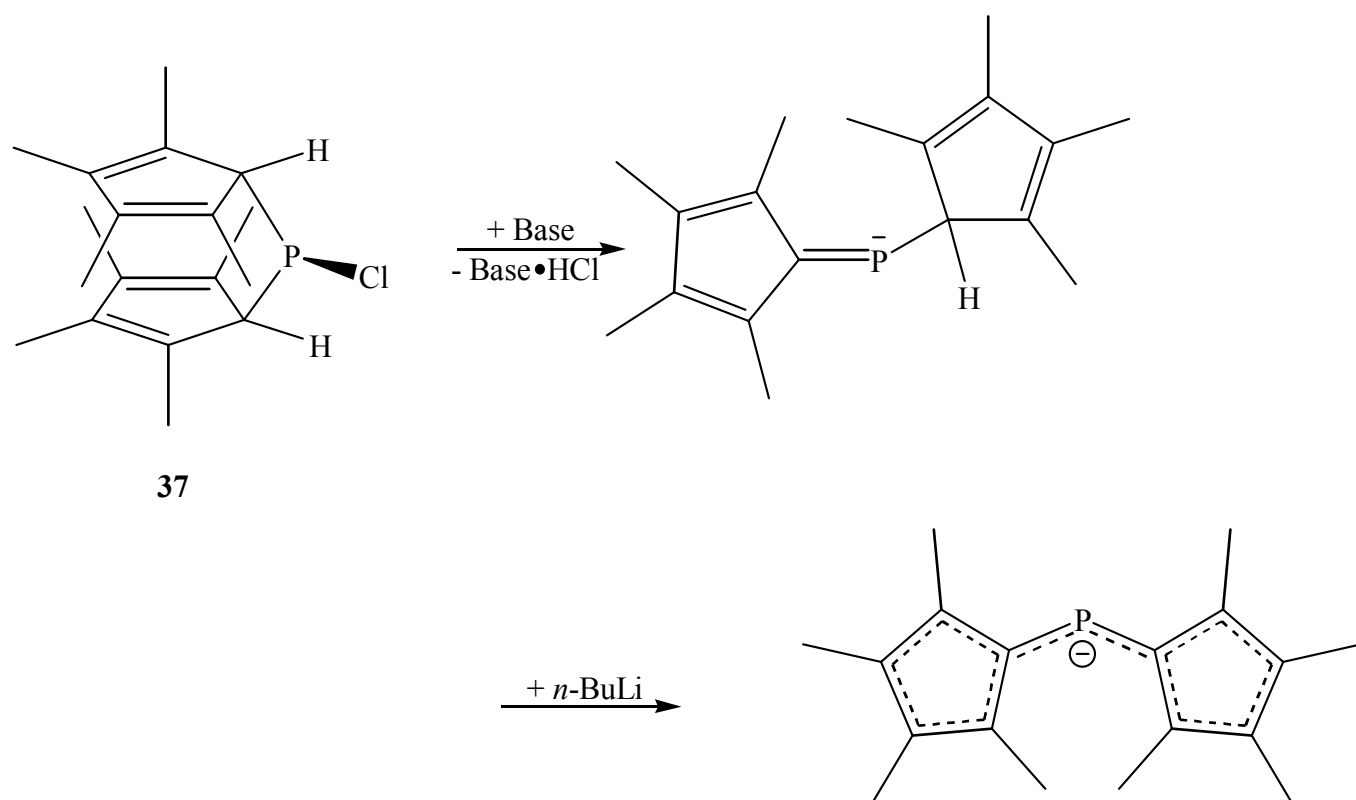


Abbildung 3.14: Mögliche Syntheseroute zu einem Phosphaallylssystem.

Versuche, das Cp<sup>x</sup><sub>2</sub>PCl (**37**) mit unterschiedlichen Basen gezielt umzusetzen, blieben erfolglos. Es entstehen nicht auftrennbare Stoffgemische variabler Zusammensetzung, unter denen sich auch das <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch detektierbare Phosphafulven befindet.

#### Derivatisierung der Cp<sup>x</sup>RPCl-Phosphane

Als neue Liganden R zur Synthese weiterer Chlorphosphane wurden *t*-Butyl, Tetramethylpiperidyl (Tmp) und Cp\* ausgewählt. Zur Darstellung von Cp<sup>x</sup>*t*BuPCl und Cp<sup>x</sup>TmpPCl geht

### 3 Substitutionsmustervariationen am Cp-Liganden

man zweckmäßig vom Lithiumsalz  $\text{LiCp}^x$  (**31**) aus, das mit den entsprechenden Dichlorphosphanen in *n*-Hexan bei 0°C umgesetzt wird [Abb. 3.15]:

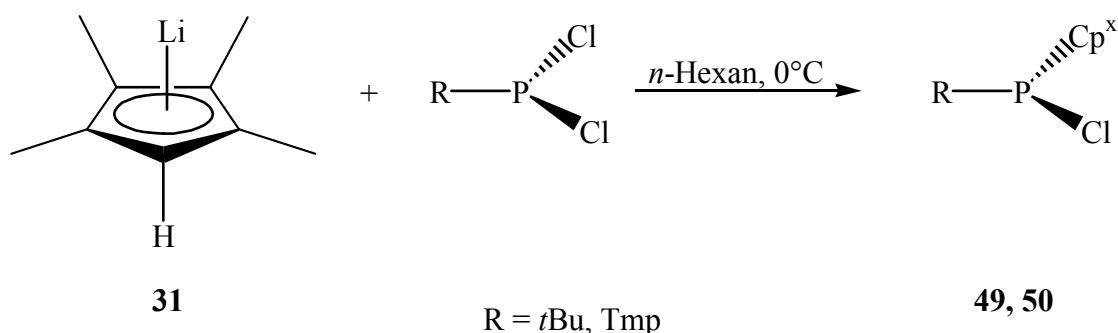


Abbildung 3.15: Darstellung von  $\text{Cp}^x t\text{BuPCl}$  **49** und  $\text{Cp}^x \text{TmpPCl}$  **50**.

Der Versuch, über diese Route das  $\text{Cp}^x \text{Cp}^* \text{PCl}$  zu synthetisieren, blieb erfolglos. Selbst Reaktionszeiten von mehreren Wochen führten nicht zur Zielverbindung **51**. Aufgrund der schon festgestellten geringeren Reaktivität des  $\text{LiCp}^x$  gegenüber der des  $\text{LiCp}^*$  ist es günstiger, vom  $\text{Cp}^x \text{PCl}_2$  auszugehen und dieses mit  $\text{LiCp}^*$  umzusetzen [Abb. 3.16].

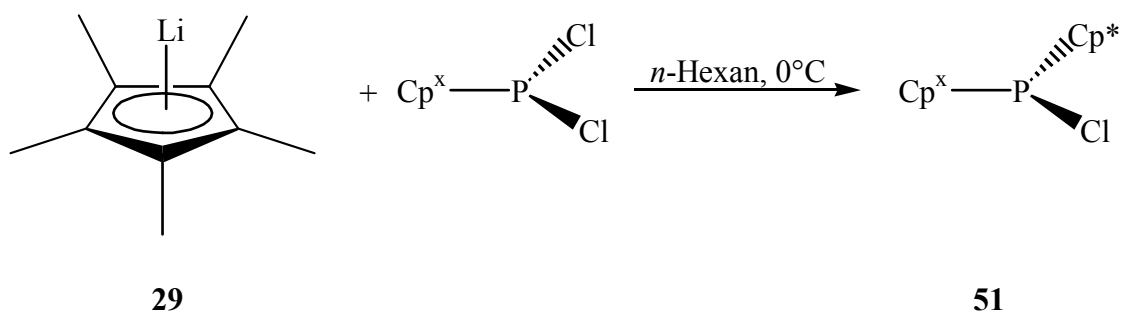


Abbildung 3.16: Darstellung von  $\text{Cp}^x \text{Cp}^* \text{PCl}$  **51**.

In Tabelle 3.6 sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen für die dargestellten Chlorphosphane zusammengefasst. Das Signal für  $\text{Cp}^x \text{Cp}^* \text{PCl}$  bei 150.4 ppm ist, verglichen mit jenen von  $\text{Cp}^* \text{PCl}$  (166.4 ppm) und  $\text{Cp}^x \text{PCl}$  (160.0 ppm), bei höherem Feld angesiedelt.

Tabelle 3.6:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungswerte für **49**, **50** und **51**.

R	$^{31}\text{P}\text{-}\{\text{H}\}\text{-NMR (C}_6\text{D}_6)$
$^t\text{Bu}$	137.3 ppm
Tmp	119.7 ppm
Cp*	150.4 ppm

Die gezielte Umsetzung der dargestellten Phosphane mit unterschiedlichen Basen führte auch hier in keinem Fall zu dem angestrebten stabilen Phosphafulven [Abb. 3.14].

#### 3.5.5 Syntheseweg zu neuartigen Käfigmolekülen

Die glatte Bildung des dimeren Phosphafulvens **47** [s. Abb. 3.9] führte zu der Überlegung, dass die Verwendung eines Chlorphosphans mit einem nur drei Methylgruppen tragenden Cyclopentadienyl-Liganden einen Syntheseweg zu neuartigen Käfigmolekülen eröffnen könnte. Hierzu müsste zunächst das Trimethylcyclopentadienyl-dichlorphosphan **52** mit Triethylamin zum dimeren Phosphafulven **53** umgesetzt werden, welches dann unter erneuter Dehydrohalogenierung zum antiaromatischen Zwischenprodukt **54** weiterreagieren sollte. Des- sen Umlagerung würde schließlich die angestrebte  $\text{P}_2\text{C}_{10}\text{Me}_{10}$ -Käfigverbindung **55** ergeben [Abb. 3.17; s. auch Kap. 3.5.2.3].

### 3 Substitutionsmustervariationen am Cp-Liganden

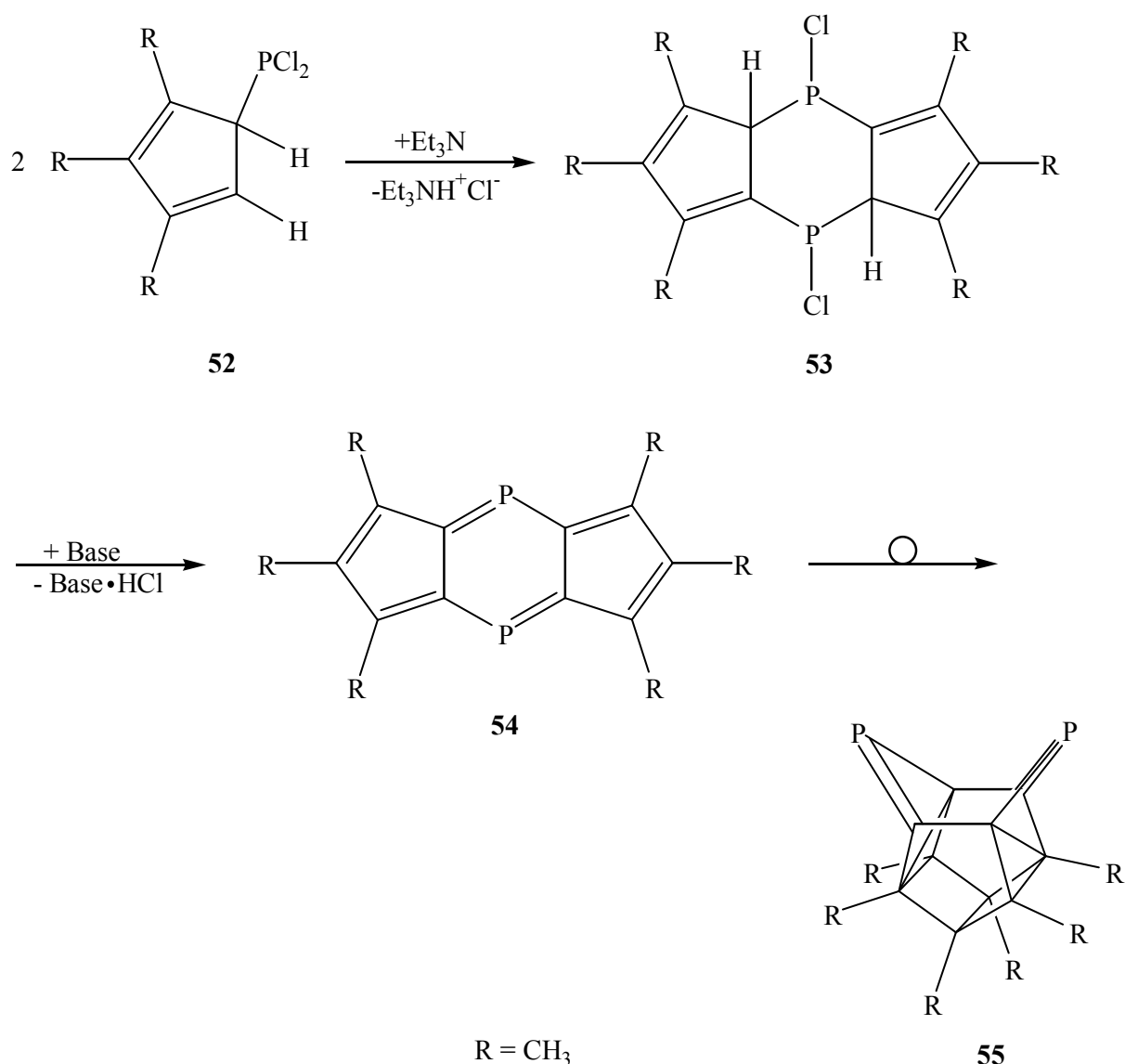


Abbildung 3.17: Geplante Syntheseroute zu einem neuartigen Käfigmolekül.

Notwendige Voraussetzung zur Realisierung des Syntheseziels war die Herstellung eines triorganyl-substituierten Cyclopentadienyl-Liganden. Leider ist der Aufbau eines solchen Liganden nach der Vorschrift für  $\text{Cp}^*$  nicht möglich, da nur eine partielle Substitution der Ringwasserstoffe durch Alkylgruppen gewünscht wird. Ausgehend von 2-Methylcyclopent-1,3-dion (**56**) wurde daher zuerst das 3-Isobutoxy-2-methylcyclopent-2-enon (**57**)<sup>[131]</sup> erzeugt [Abb. 3.18]. Mit Hilfe einer Grignard-Reaktion erfolgt dann die Umsetzung zum 2,3-Dimethylcyclopent-2-enon (**58**)<sup>[131]</sup>. Nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes kann dann mit einer weiteren Grignard-Reaktion das 1,2,3-Trimethylcyclopenta-1,3-dien (**59**)<sup>[132]</sup> dargestellt wer-

den. Da Verbindung **59** zur Dimerisation neigt, wurde sie direkt mit *n*-Butyl-Lithium zum korrespondierenden Lithiumsalz umgesetzt, das als intensiv gelb gefärbtes Pulver anfällt.

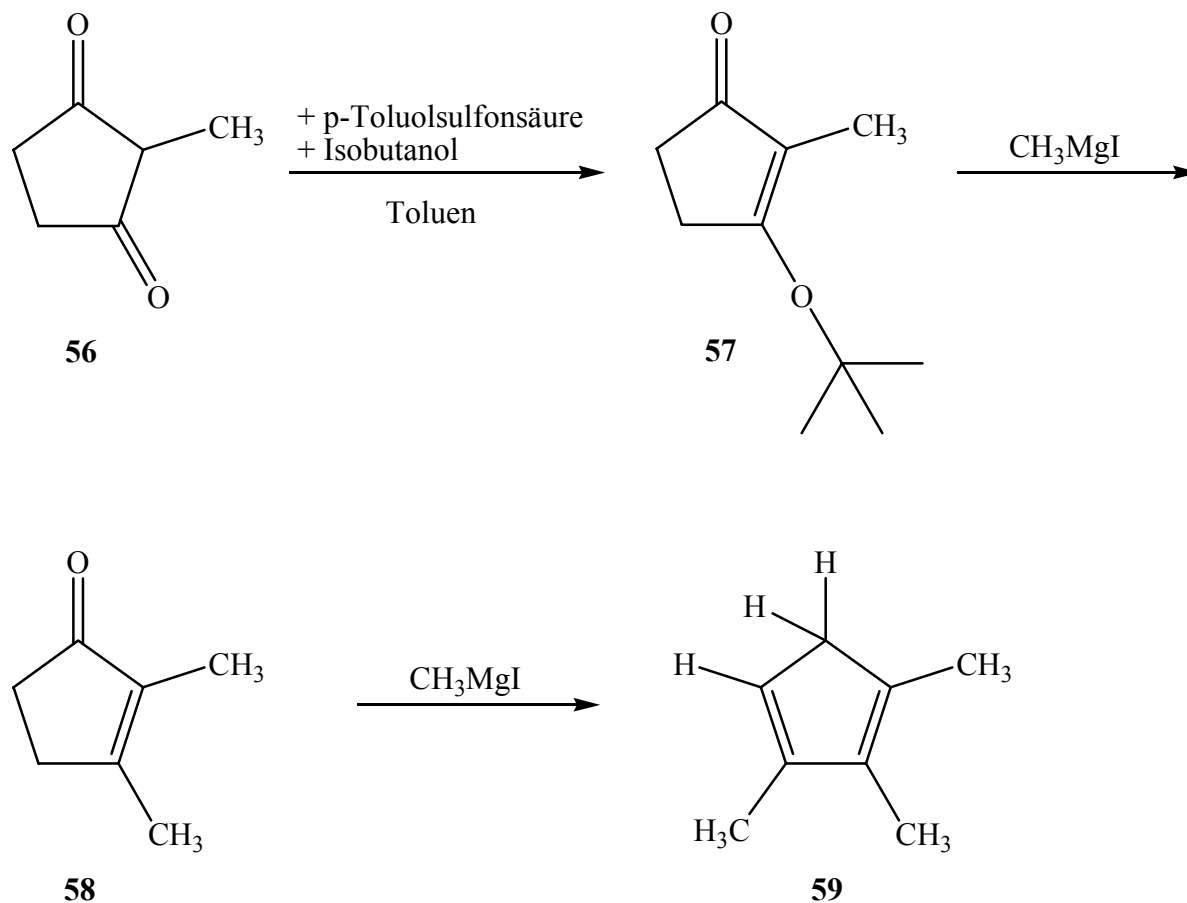


Abbildung 3.18: Darstellung von 1,2,3-Trimethylcyclopenta-1,3-dien (**59**).

Die Weiterreaktion des Lithiumsalzes zum Dichlorphosphan erfolgt auf erprobtem Wege, in dem man es in *n*-Hexan suspendiert und bei tiefer Temperatur  $\text{PCl}_3$  zutropft [Abb. 3.19]. Die blaß-gelbe Farbe der Suspension verändert sich dabei nach Dunkelgrün. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (*n*-Hexan) der nach Aufarbeitung entnommenen Substanzprobe zeigt zunächst zwei Signale, von denen sich eines bei 151.42 ppm ( $\sim 28\%$ ) und das andere bei 150.53 ppm ( $\sim 72\%$ ) befindet. Nach etwa 36 Stunden hat sich das Intensitätsverhältnis völlig zugunsten des hochfeldverschobenen Signals verändert. Die Auswertung der spektroskopischen Daten

### 3 Substitutionsmustervariationen am Cp-Liganden

ergab, dass sich als Hauptprodukt – möglicherweise über die metastabile Zwischenstufe **60** - das kinetisch stabilere Isomere **61** bildet.

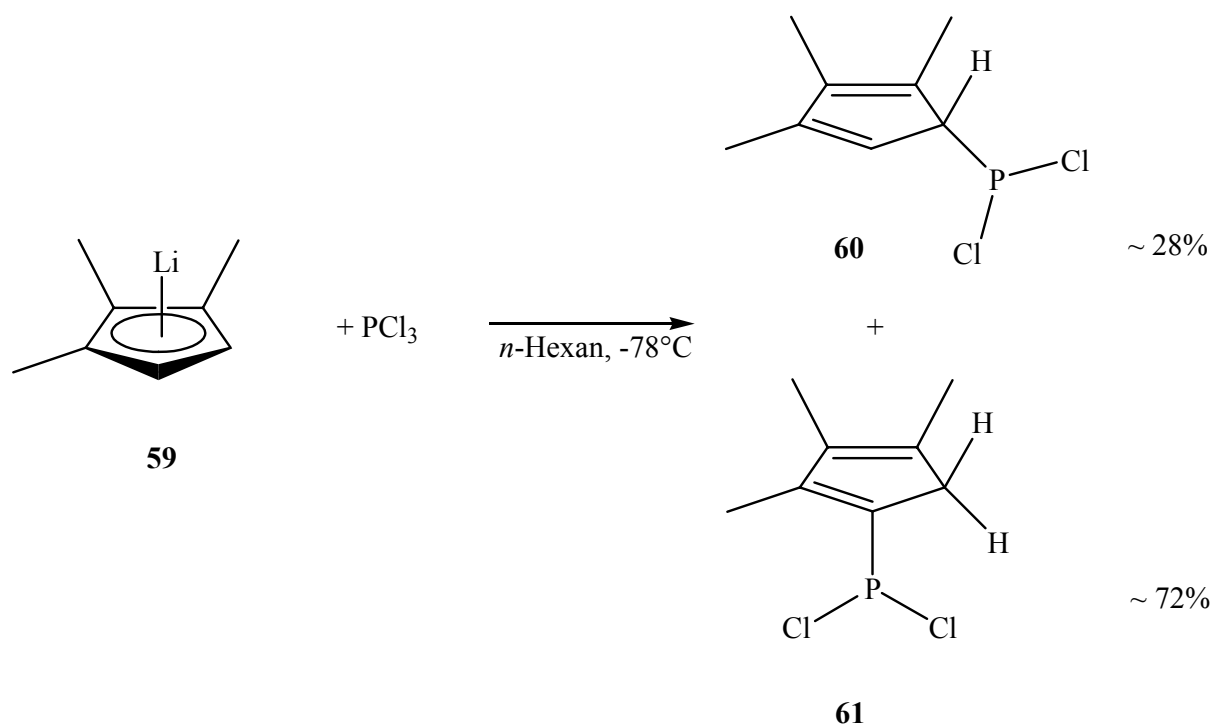


Abbildung 3.19: Darstellung des Dichlorosphans **61**.

Obwohl bei vorab beschriebener Reaktion nicht das gewünschte Phosphan **60** erhalten werden konnte, wurde eine weitere Umsetzung mit  $\text{Et}_3\text{N}$  als Hilfsbase in der Hoffnung durchgeführt, das angestrebte dimere Phosphafulven auf diesem Weg zu erhalten [Abb. 3.17]. Auch dieser Versuch blieb erfolglos.



## 4 Weitere Derivatisierungsexperimente

### 4.1 Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit Diazo(trimethylsilyl)methan

Diazo-Komponenten stellen klassische Precursoren für Carbene dar. Während Diazo- $\lambda^5$ -Phosphor-Derivate bekannt und gut dokumentiert<sup>[133,134]</sup> sind, existieren nur wenige Beispiele für Verbindungen, welche eine Diazo-Gruppe an einen  $\lambda^3$ -Phosphoratom tragen<sup>[135,136]</sup>. Der Grund hierfür ist sicherlich darin zu suchen, dass solche Diazomethanphosphane sehr instabil sind, da häufig intermolekulare Reaktionen der Diazo-Komponente mit dem lone-pair des Phosphoratoms stattfinden<sup>[137,138]</sup>. Ungeachtet dessen gelang es *Bertrand et al.*, ein stabiles  $\alpha$ -Diazo-Phosphan darzustellen und Reaktionen damit durchzuführen [Abb. 4.1].

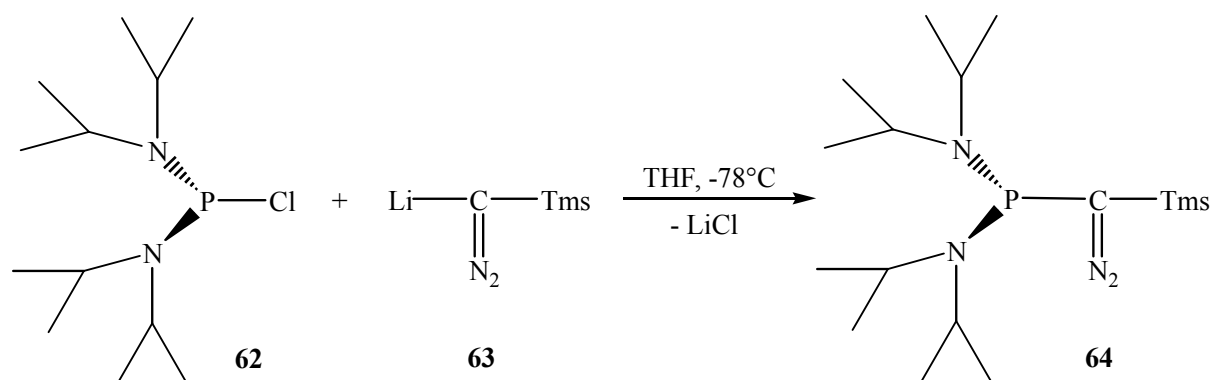


Abbildung 4.1: Darstellung des  $\alpha$ -Diazo-Phosphans **64**.

Sollte eine solche Umsetzung ausgehend vom  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  erfolgreich sein, stünde damit ein weites Feld an neuen, hochinteressanten Verbindungen zur Verfügung. Analog der Vorgehensweise von *Bertrand et al.* wurde das Trimethylsilyldiazomethan in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  mit *n*-Butyl-Lithium metalliert und anschließend das  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  zugegeben. Nach dem „Auftauen“ der Reaktionslösung finden sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum keine Hinweise auf die Bildung eines Reaktionsproduktes; es wird lediglich das Eduktsignal registriert.

## 4 Weitere Derivatisierungsexperimente

Erst halbstündiges Erhitzen unter Rückfluß führt zur vollständigen Abreaktion der Edukte. Man erhält ein Reaktionsprodukt **67** [Abb. 4.3], das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei -113.6 ppm zeigt. Verglichen mit der chemischen Verschiebung von **64** (56 ppm), erscheint es eher unwahrscheinlich, dass es sich bei **67** um die gewünschte Verbindung handelt. Alternativ wäre an die Bildung eines Reaktionsproduktes zu denken, das im Sinne einer *Staudinger-Reaktion*<sup>[137]</sup> entsteht [Abb. 4.2]. Gegen diese Annahme spricht allerdings, dass im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur ein einziges Signal detektiert wird.

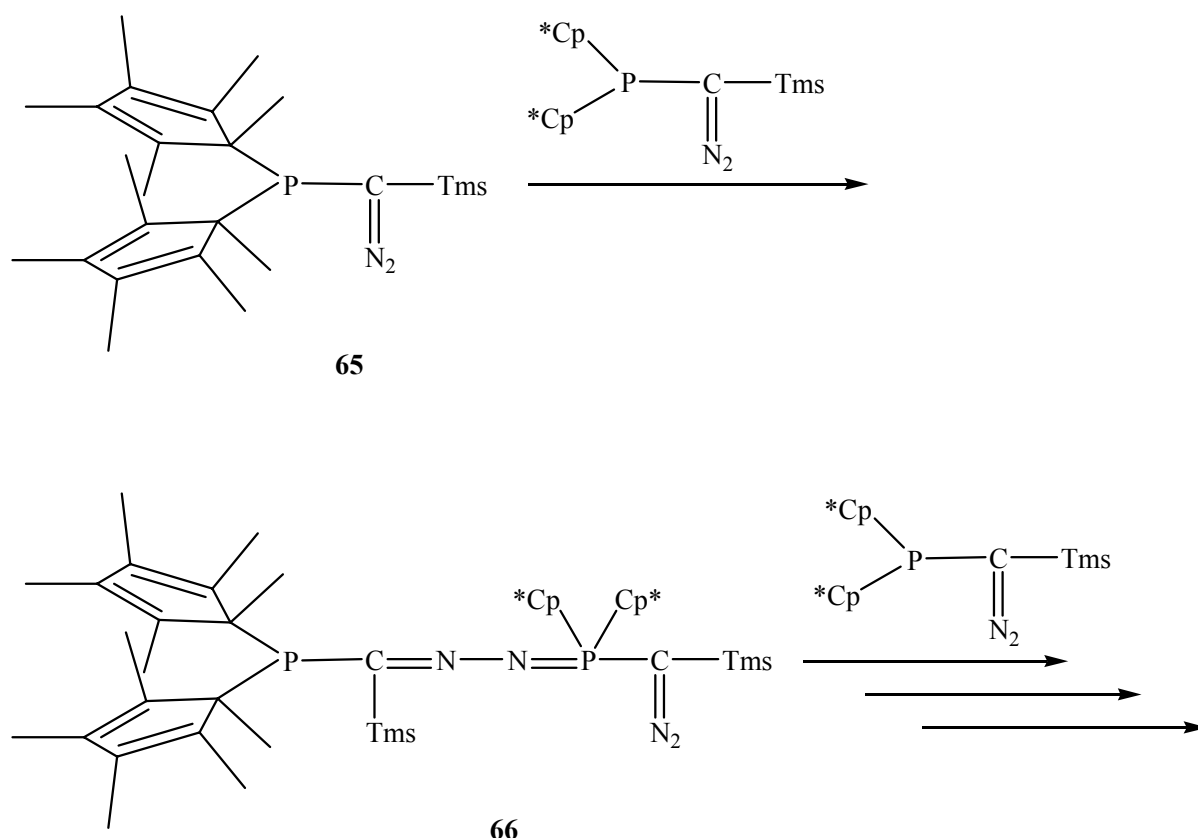


Abbildung 4.2: Möglicher Reaktionsmechanismus nach Staudinger.

Nach längerem Aufbewahren von Verbindung **67** bei Raumtemperatur reagiert diese weiter, was bei der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Diagnose durch das Aufwachsen zweier neuer Signale zum Ausdruck kommt. Nach etwa einer Woche finden sich ausschließlich diese beiden Signale mit chemischen Verschiebungen von 70.8 ppm und 150.6 ppm. Die Strukturdiagnose ergab [Kristallstruktur s.u.], dass sich Verbindung **68** gebildet hatte [Abb. 4.3]. Das Signal bei 70.8 ppm ist dem P-Atom des Phosphan-Strukturteils von **68** zuzuordnen, im Vergleich zum „freien“

$\text{Cp}^*_2\text{POCl}$  (67.3 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6^{[92]}$ ) leicht um  $\sim 3$  ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Erklärung dafür ist in der dativen Bindung des Sauerstoffs zum Lithium zu suchen. Die chemische Verschiebung des P-Atoms im Heterophosphol-Strukturelement ist mit 150.6 ppm in einem unüblichen Bereich anzutreffen, was wohl dem entschirmenden Effekt der Silylreste zuzuschreiben ist<sup>[139]</sup>.

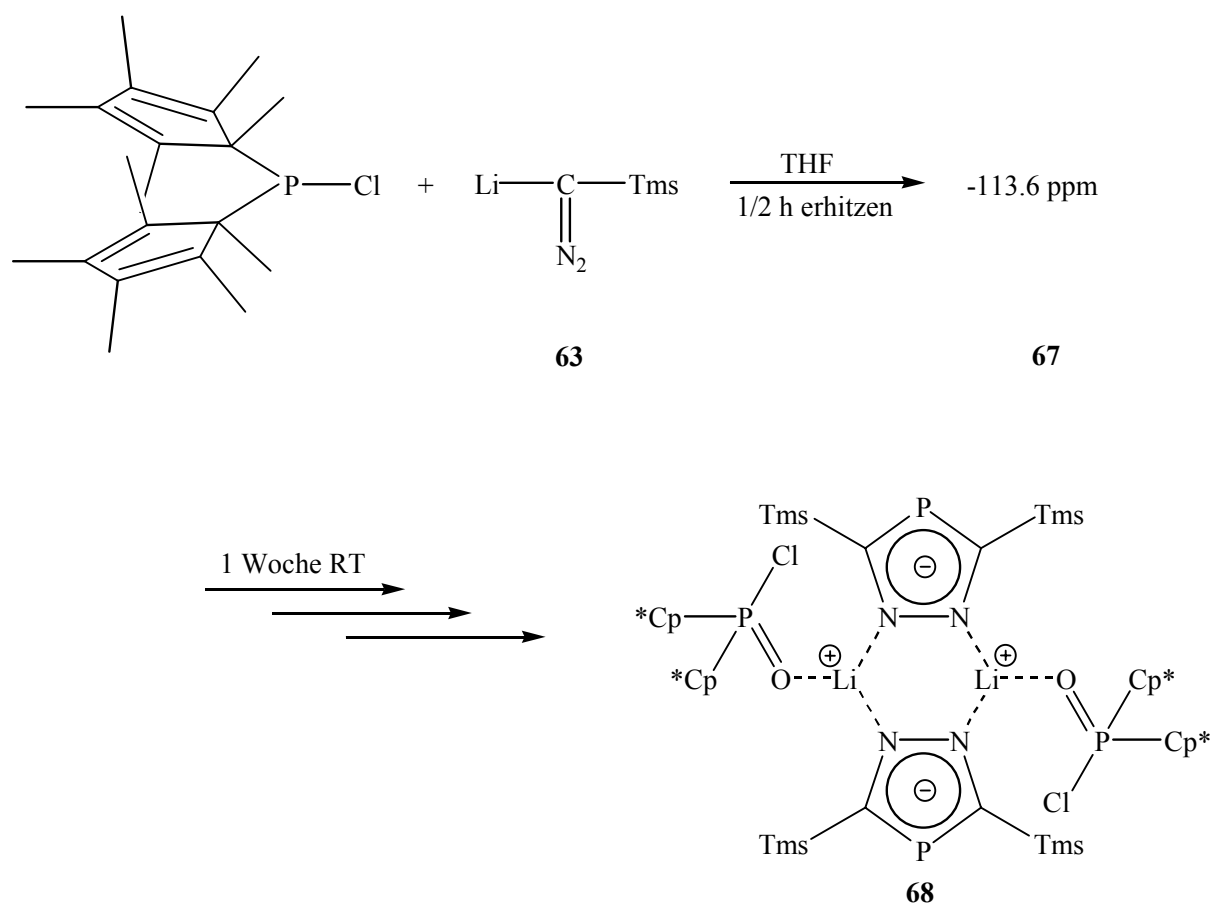


Abbildung 4.3: Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{POCl}$  mit  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{Tms}$  zu Verbindung **68**.

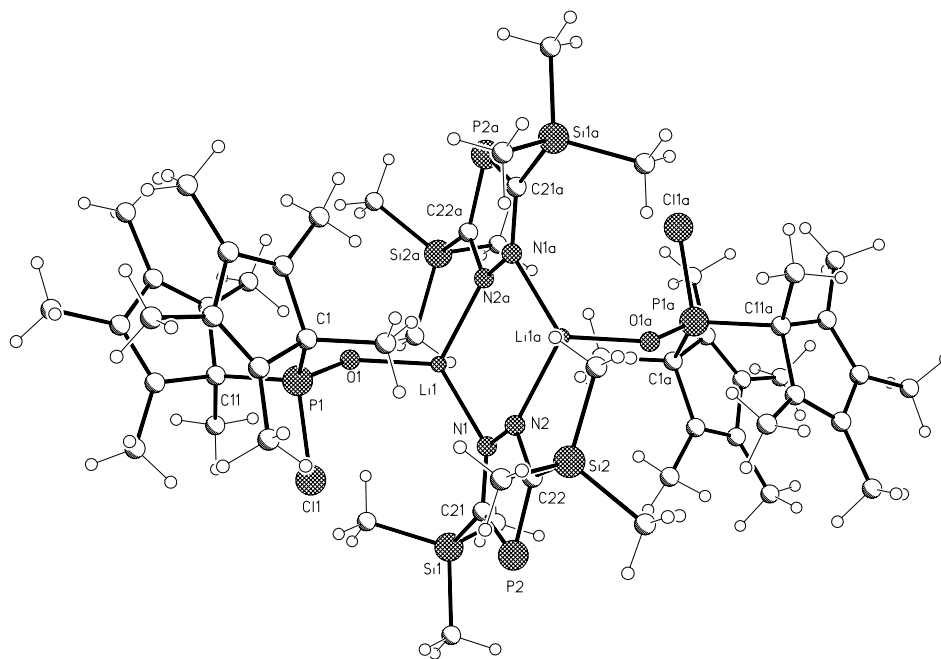


Abbildung 4.4: Kristallstruktur von Verbindung **68**.

Verbindung **68** bildet Kristalle der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (No.2) aus. Die Dimensionen der Elementarzelle betragen  $a = 1103.31(3)$  pm,  $\alpha = 81.128(2)^\circ$ ,  $b = 1265.95(3)$  pm,  $\beta = 66.351(2)^\circ$  und  $c = 1354.44(4)$  pm mit  $\gamma = 74.783(2)^\circ$  [Abb. 4.4]. Die Strukturverfeinerung von **68** weist einen planaren, spiegelsymmetrischen Fünfring mit cyclisch delokalisiertem  $\pi$ -System für das Diazaphosphol auf. Dabei sind zwei Phospholringe über Li-Atome, welche an die Stickstoff-Atome koordinieren, verbunden. Ein weiterer Koordinationspartner am Lithium ist das  $\text{Cp}^*\text{}_2\text{POCl}$ , welches über den Sauerstoff angebunden ist. Eine ähnliche Verbindung<sup>[140]</sup> ist aus dem Arbeitskreis bekannt und weist die gleichen Bindungsparameter auf.

Die Bindungslängen und –winkel, die in Tabelle 4.1 aufgeführt sind, weisen für das Heterophosphol-Ringsystem keine Besonderheiten auf<sup>[141,142]</sup>. Die O(1)-Li(1)-Bindung ist mit 187.7 pm um etwa 10 pm kürzer als in vergleichbaren Verbindungen<sup>[140]</sup>, und die P(1)-O(1)-Bindung mit 148.3 pm um etwa 2 pm länger.

Tabelle 4.1: Bindungslängen und -winkel von **68** in Auswahl.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
N(1)-N(2)	137.2(4)	C(22)-P(2)-C(21)	87.90(18)
C(21)-N(1)	134.8(5)	C(21)-N(1)-N(2)	113.2(3)
C(22)-N(2)	135.8(4)	C(22)-N(2)-N(1)	112.7(3)
P(2)-C(21)	175.0(4)	N(1)-C(21)-P(2)	113.2(3)
P(2)-C(22)	174.8(4)	N(2)-C(22)-P(2)	113.0(3)
Li(1)-N(2) <sup>a</sup>	201.9(7)		
Li(1)-N(1)	198.8(7)		
P(1)-O(1)	148.3(3)		
Cl(1)-P(1)	203.10(14)		
O(1)-Li(1)	187.7(6)		

Dieses Ergebnis soll eine Diskussion über den Reaktionsmechanismus wie auch die Konstitution des zunächst beobachteten Produktes **67** (-113 ppm) anregen.

Um auf direktem Wege zu einem 1,2,4-Diazaphosphol zu gelangen bieten sich zwei Vorgehensweisen<sup>[143]</sup> an. Die erste Möglichkeit (**A**) besteht in der Kondensation von 1,3-Bis-(dimethylamino)-2-phosphaallyl-chloriden mit Hydrazin, die zweite (**B**) in einer [3+2]-Cycloadition von Phosphaalkenen mit Halogensubstituent am Phosphoratom und einem Silylrest am olefinischen Kohlenstoffatom mit 1,3-Dipolen bei nachfolgender Eliminierung von Chlortrimethylsilan [Abb. 4.5].

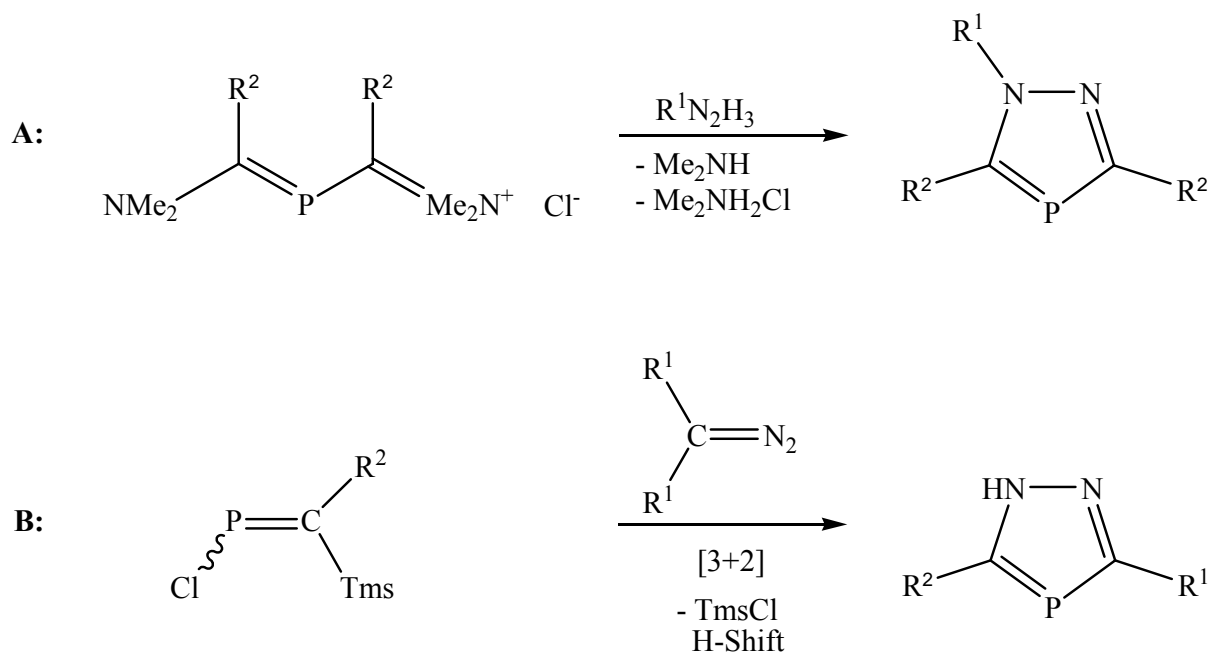


Abbildung 4.5: Zwei etablierte Synthesen für 1,3,4-Diazaphosphole.

Aufgrund der leichten Substituierbarkeit des Cyclopentadienylrestes kann man sich Weg **A** zuwenden, und darf annehmen, dass es sich bei **67** um ein dem 1,3-Bis-(dimethylamino)-2-phosphaallyl-chlorid verwandtes Molekül **69** handelt [Abb. 4.6]. Gegen diese Annahme spricht allerdings die Lage des beobachteten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals bei -113.6 ppm.

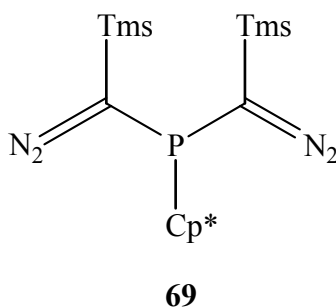


Abbildung 4.6: Strukturvorschlag für **69**.

Mit einer Bildung der ebenfalls theoretisch denkbaren Verbindung **71**, die zur  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung „passen“ würde (vergl. Verbindung **70** mit -184 ppm<sup>[144]</sup>), ist nicht erklärbar, wie aus ihr ein Heterophosphol entstehen sollte.

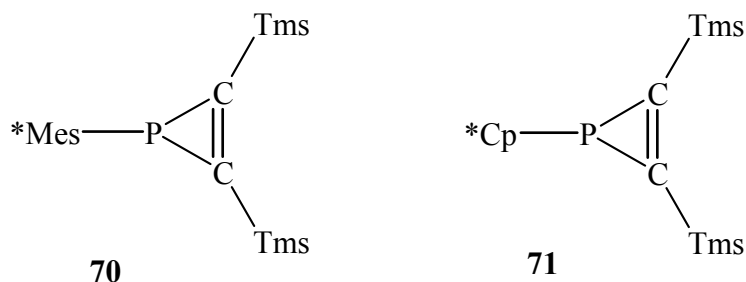


Abbildung 4.7: Verbindungen im Erwartungsbereich chemischer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von -100 bis -200 ppm.

Die Strukturaufklärung von Verbindung **67** und der zur Bildung von **68** führende Reaktionsmechanismus dürfte letztlich nur über eine Röntgenstrukturanalyse möglich sein. Diese ist bislang in Ermangelung geeigneter Einkristalle nicht gelungen.

## 4.2 Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ mit Natriumphosphid

Zur Herstellung eines Diphosphans, das zum einen mit zwei  $\text{Cp}^*$ -Liganden versehen ist und zum anderen zwei reaktive Wasserstoffatome trägt, wurde  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit Natriumphosphid umgesetzt. In einem ersten Versuch wurden zunächst ein Äquivalent  $\text{NaPH}_2$  und in einem zweiten Versuch zwei Äquivalente  $\text{NaPH}_2$  in DME zu einer Lösung von  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  zugegeben. In beiden Fällen entstehen Substanzgemische mit mehreren im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment detektierten Signalen, die sich nicht zuordnen lassen. Erst bei der Umsetzung mit drei Äquivalenten Natriumphosphid gelangt man zu einem Produkt einheitlicher Zusammensetzung, dessen chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu -118.65 ppm bestimmt wurde. Aufgrund der großen Signalbreite wurde eine Tieftemperaturmessung vorgenommen. Bei  $-60^\circ\text{C}$  spaltet das Signal in drei Signale der rel. Intensität 1:3:3 bei -34.29 ppm, -101.67 ppm und -165.55 ppm auf. Damit lässt sich das Produkt als Trinatrium-heptaphosphid identifizieren<sup>[148]</sup>.

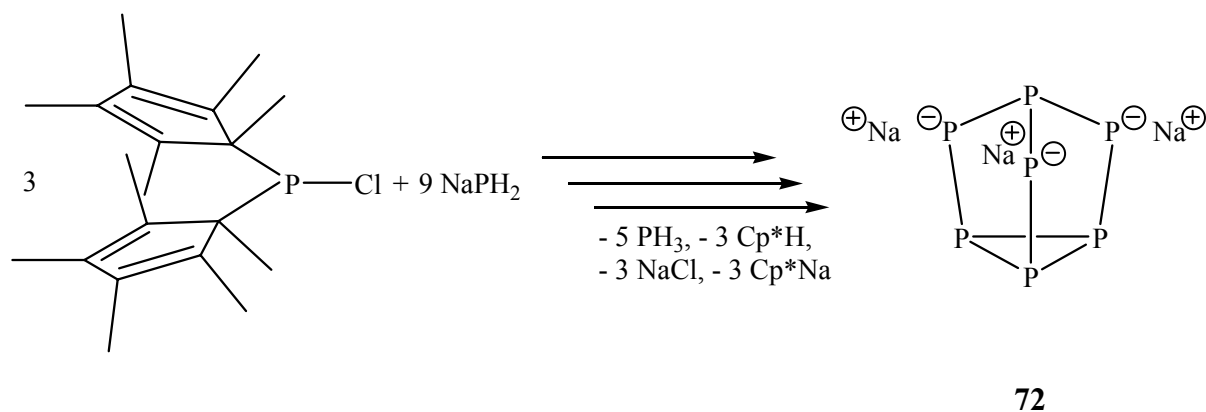
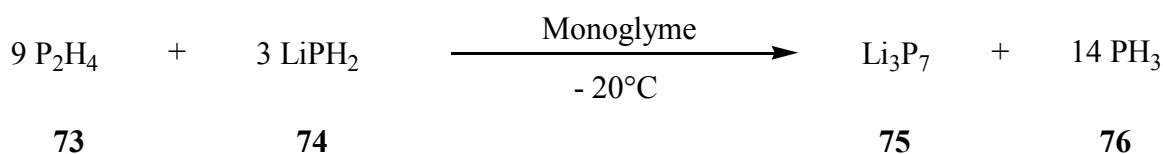


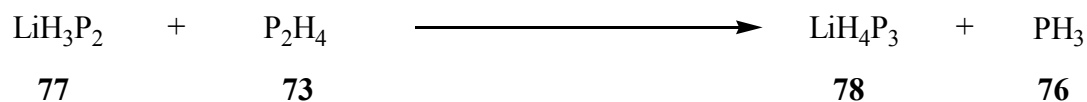
Abbildung 4.8: Darstellung des Trinatrium-heptaphosphids **72**.

Von Schnering *et al.* gelang die Strukturaufklärung des  $\text{P}_7$ -Gerüstes röntgenographisch an den Verbindungen  $\text{Sr}_3\text{P}_{14}$ <sup>[145]</sup>,  $\text{Ba}_3\text{P}_{14}$ <sup>[146]</sup> und  $\text{Si}_3\text{P}_{14}$ <sup>[147]</sup>, die aus einem tricyclischen Käfig analog zum  $\text{P}_4\text{S}_3$  bestehen. Baudler *et al.* erhielten das  $\text{Li}_3\text{P}_7$ <sup>[148]</sup>, indem sie das Diphosphan **73** mit Lithiumdihydrogenphosphid (**74**) umsetzten. Hierbei findet eine Disproportionierung zu Trilithium-heptaphosphid **75** und Phosphan **76** statt [Gl. 4.1].



Gleichung 4.1: Darstellung des Lithiumheptaphosphids **75**.

Dabei stellt die Metallierung des Diphosphans **73** zu Lithiumtrihydrogendiphosphid **77** den Primärschritt der Reaktion dar. Verbindung **77** reagiert sofort mit überschüssigem Diphosphan unter Disproportionierung und Ummetallierung zum Triphosphid **78** weiter [Gl. 4.2].

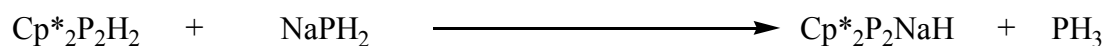
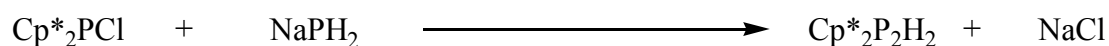


Gleichung 4.2: Reaktionsverlauf bei der Darstellung des Lithiumheptaphosphids **75**.



Das Triphosphid **78** erfährt eine analoge Umwandlung wie Verbindung **77**, so dass nacheinander Tetraphosphide, Pentaphosphide usw. entstehen. Da in Phosphanen allgemein PH-Gruppen acider als PH<sub>2</sub>-Gruppen sind<sup>[149,150]</sup> werden diese vorrangig metalliert. So finden nicht nur bevorzugt Kettenverzweigungen statt, sondern es können neben monocyclischen auch polycyclische Verbindungen gebildet werden.

Unter der Annahme, dass bei der Bildung des Na<sub>3</sub>P<sub>7</sub> (**72**) der erste Schritt die erwünschte Bildung des Diphosphans Cp\*<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> ist, kann eine Weiterreaktion analog der Metallierung des Diphosphans **73** folgen [Gl. 4.3].



Gleichung 4.3: *Vorschlag zum Reaktionsmechanismus der Bildung von Verbindung 72.*

Angaben über den weiteren Reaktionsverlauf wären - unter anderem wegen der leichten Spaltung der Cp\*-P-Bindung - recht spekulativ und sollen daher unterbleiben.

### 4.3 Umsetzung von Cp\*<sub>2</sub>PCl mit Trimethylsilylethynyl-Lithium

Verbindungen mit cumulierten C-C-Doppelbindungssystemen sind in der Literatur wohlbekannt und gut untersucht. Die von ihnen ableitbaren Phosporanaloga, die Diphosphacumulene, wurden erstmals von *Appel et al.*<sup>[151]</sup>, *Yoshifuji et al.*<sup>[152]</sup> und *Karsch et al.*<sup>[153]</sup> dargestellt und charakterisiert. Über Synthesen von Systemen mit Cp\*-Liganden wurde allerdings bisher noch nicht berichtet. Im Zuge dieser Arbeit wurde nun erstmals ein Phosphaallen dargestellt, das als Ausgangsverbindung für neuartige Cumulene dienen kann.

Zur Herstellung lithiiert man mit *n*BuLi bei tiefer Temperatur zwei Äquivalente Trimethylsilylacetylen in THF und tropft anschließend Cp\*PCl<sub>2</sub> hinzu. Man erhält quantitativ das Bis(trimethylsilylacetylen)phosphan (**80**) [Abb. 4.9].

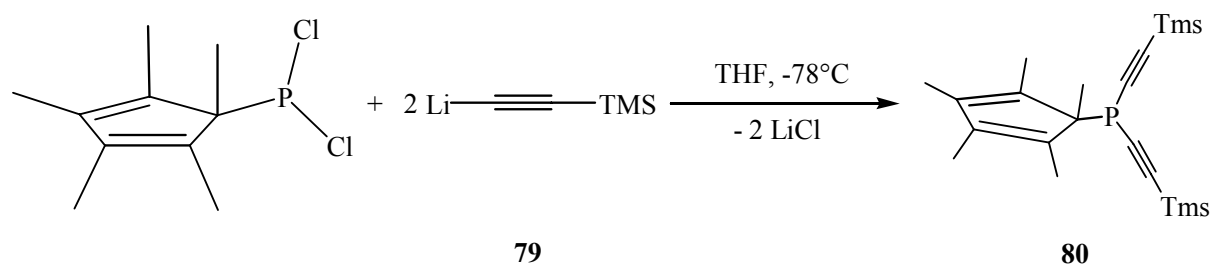


Abbildung 4.9: Darstellung des Bis(trimethylsilylacetylen)phosphans (**80**).

Unter gleichen Bedingungen reagiert das zwei Cyclopentadienyl-Reste tragende Chlorphosphan  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  nicht mit **79**. Selbst Erhitzen unter Rückfluß führt zu keiner Umsetzung.

In einem weiteren Experiment wurde versucht, das Pentamethylcyclopentadienyl-Bis(trimethylsilylacetylen)phosphan (**80**) zu desilylieren, um so zur korrespondierenden „freien“ CH-Verbindung zu gelangen, die eine erhöhte Reaktivität besitzen sollte. Dazu wurde **80** mit zwei Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid als Desilylierungsreagenz<sup>[154]</sup> umgesetzt. Die Reaktion führte jedoch zu einem Produktgemisch aus nicht auftrennbaren Komponenten. Ein alternativer Weg zur Darstellung eines unsilylierten Chlor-Dialkynylphosphans ist die direkte Umsetzung des  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  mit Natrium-Acetylid. Zur Durchführung wird das Natrium-Acetylid in THF suspendiert und bei tiefer Temperatur  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  zugetropft. Man erhält das gewünschte Produkt, doch gelingt das Abtrennen des Natrium-Acetylids, welches im Überschuß eingesetzt werden muß, nur unvollständig [Abb. 4.10].

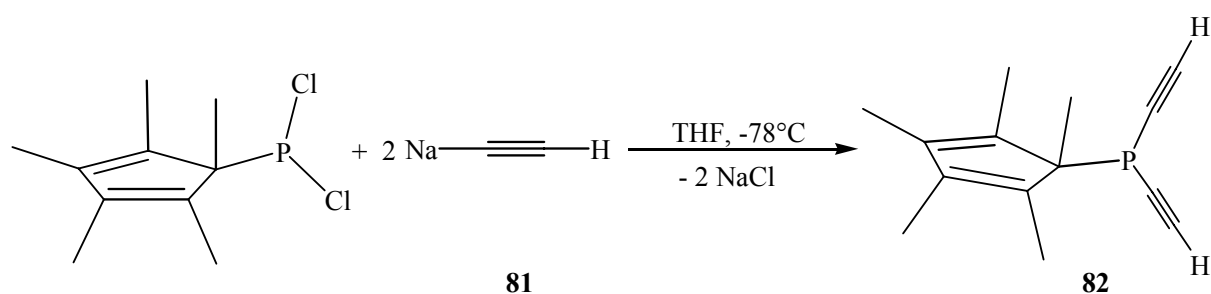


Abbildung 4.10: Darstellung des Bisacetylenphosphans **82**.

#### 4.4 Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{PBr}$ mit Lithiumazid

Ein im Arbeitskreis synthetisiertes Azidophosphan<sup>[93]</sup> (**85**) stellt ein interessantes, bisher nicht weiter untersuchtes System dar. Um zur als Edukt benötigten Verbindung **83** zu gelangen setzt man  $\text{Cp}^*_2\text{PBr}$  in Pyridin mit Lithium-Azid um. Der Grund für die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel besteht darin, dass sich Lithiumazid in diesem zu einem hohen Anteil löst. Andere Lösungsmitteln wie THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führen nur zu unvollständigen Umsetzungen.

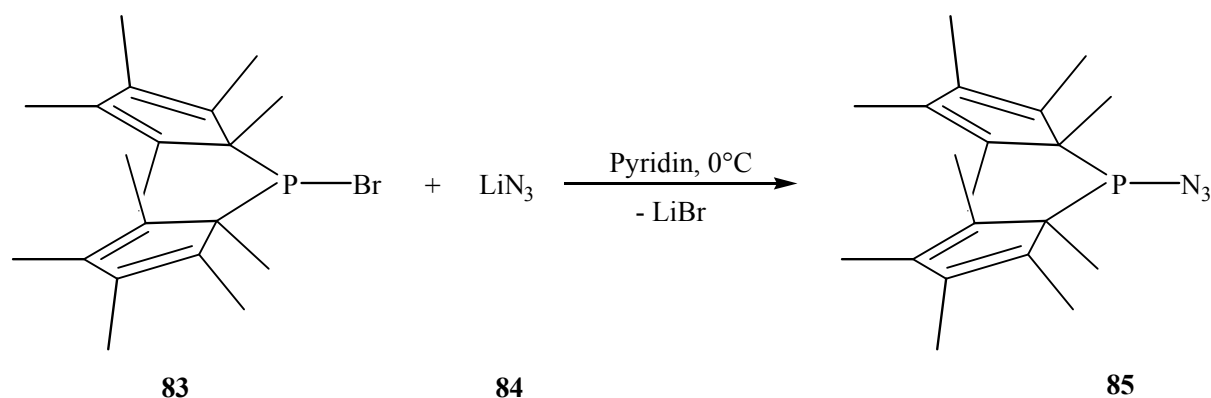


Abbildung 4.11: Darstellung des Azidophosphans **85**.

Zu Erhöhung der Ausbeute, die in Pyridin bei 70% liegt und dem unter toxikologischen und ökologischen Aspekten wünschenswertem Ersatz des Lösungsmittels durch ein anderes, wurde die Reaktionsführung modifiziert. Ausgehend vom  $\text{Cp}^*_2\text{PBr}$  wurde THF als Reaktionsmedium gewählt und als „Lösungsvermittler“ ein Kronenether zugegeben. Nach mehreren Tagen Reaktionsdauer konnte Verbindung **86** isoliert und bei Raumtemperatur in kristalliner Form erhalten werden (Ausb. 42%) [Abb. 4.13].

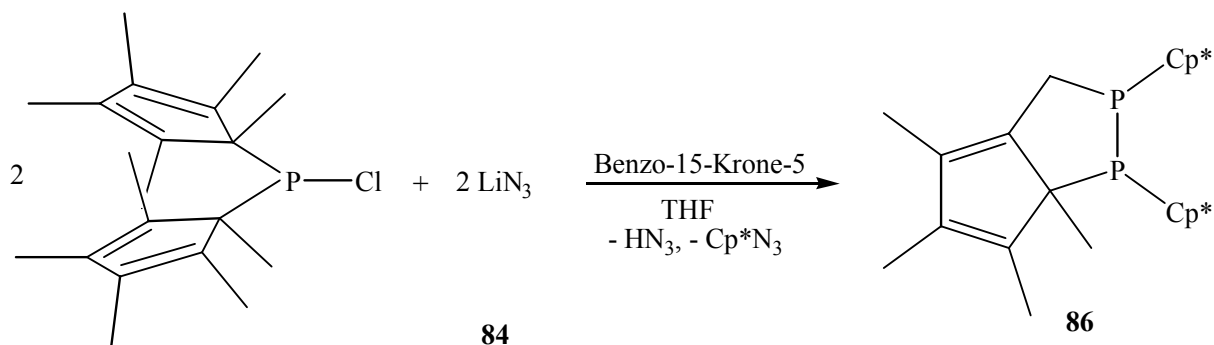


Abbildung 4.12: Darstellung des bicyclischen Diphosphans **86**.

## 4 Weitere Derivatisierungsexperimente

Verbindung **86** bildet Kristalle der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (No.2). Die Dimensionen der Elementarzelle betragen  $a = 818.06(9)$  pm,  $\alpha = 78.335(6)^\circ$ ,  $b = 854.84(7)$  pm,  $\beta = 81.188(5)^\circ$  und  $c = 2023.2(2)$  pm mit  $\gamma = 80.209(6)^\circ$ .

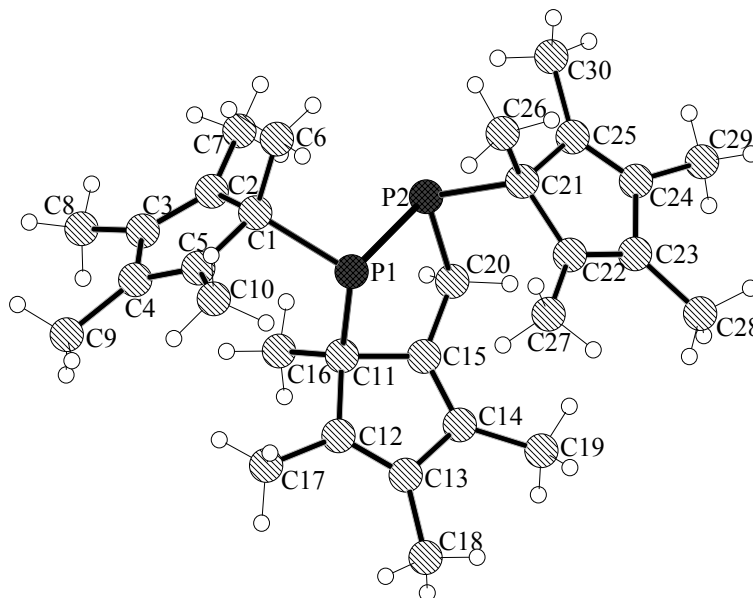


Abbildung 4.13: *Kristallstruktur der Verbindung 86.*

Abbildung 4.13 zeigt die Kristallstruktur von Verbindung **86**. Man findet zwei Phosphoratomme, die stark pyramidalisiert sind. Für das Phosphoratom P(2) beträgt die Winkelsumme  $300,2^\circ$ , eine dem  $\text{PCl}_3$  vergleichbare ( $\Sigma \angle \text{P}$ :  $300,3^\circ$ <sup>[114]</sup>) Stauchung. Auch für das Atom P(1) findet man eine kleine Winkelsumme mit  $\Sigma \angle \text{P} = 308,78^\circ$ . Die P(1)-P(2)-Bindungslänge ist mit 223.82 ppm für  $\lambda^3$ - $\lambda^3$ -Phosphoratom-Bindungen verhältnismäßig lang<sup>[155]</sup>. Für die Einfachbindungen der Phosphoratomme P(1) und P(2) zu den jeweiligen Cp\*-Liganden C(1) bzw. C(21) finden sich mit 191.8 und 191.7 ppm sehr lange Bindungen. Sie sind um fast 7 ppm gegenüber einer normalen P-C-Bindung (185.0 ppm<sup>[115]</sup>) aufgeweitet. Ebenso sind die P-C-Bindungen im Diphosphan-Ring mit 189.9 ppm für die P(1)-C(11)-Bindung und 187.4(2) für die P(2)-C(20)-Bindung leicht gedehnt. Die C-C-Bindungen im Diphosphan-Ring sind mit 151.3(3) pm für die C(11)-C(15)-Bindung und 149.7(3) pm für die C(15)-C(20)-Bindung um etwa 3 bzw. 4 pm gegenüber der üblichen Einfachbindung von 154 pm verkürzt. Die Cp\*-Ringe sind planar, auch jener, der über das Kohlenstoffatom C(20) Teil des Diphosphan-Ringes ist. Das Kohlenstoffatom C(15) ist trigonal planar mit einer Winkelsumme von  $359,69^\circ$ , während das Kohlenstoffatom C(11) eine verzerrte tetragonale Umgebung ausbildet.

Tabelle 4.2: Bindungslängen und -winkel von **86** in Auswahl.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel P(1), P(2) [°]	
P(1)-P(2)	223.82(7)	C(11)-P(1)-C(1)	110.93(10)
P(1)-C(11)	189.9(2)	C(11)-P(1)-P(2)	94.63(7)
P(1)-C(1)	191.8(2)	C(1)-P(1)-P(2)	103.22(7)
P(2)-C(20)	187.4(2)	C(20)-P(2)-C(21)	102.06(11)
P(2)-C(21)	191.7(2)	C(20)-P(2)-P(1)	93.53(6)
C(11)-C(15)	151.3(3)	C(21)-P(2)-P(1)	104.61(7)
C(15)-C(20)	149.7(3)		

Tabelle 4.3: Bindungswinkel von **86** in Auswahl.

Bindungswinkel C(15) [°]		Bindungswinkel C(11) [°]	
C(14)-C(15)-C(20)	132.6(2)	C(15)-C(11)-C(12)	102.06(18)
C(14)-C(15)-C(11)	109.99(18)	C(15)-C(11)-C(16)	111.40(18)
C(20)-C(15)-C(11)	117.1(2)	C(12)-C(11)-C(16)	110.55(17)
		C(15)-C(11)-P(1)	100.05(13)
		C(12)-C(11)-P(1)	111.62(15)
		C(16)-C(11)-P(1)	119.33(16)

Die Röntgenstrukturanalyse gibt nur eine der insgesamt vier diastereomeren Formen von Verbindung **86** wieder. Zwei der anderen Diastereomeren geben sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment durch jeweils zwei Signale äquivalenter Intensität bei 93.44 und 12.26 ppm ( $J_{\text{PP}} = 284.8$  Hz) und bei 89.05 und 3.55 ppm (d,  $J_{\text{PP}} = 295.0$  Hz) zu erkennen.

#### 4 Weitere Derivatisierungsexperimente

Eine Hilfestellung zur Erkundung des Bildungsmechanismus von **86** geben die schon bekannten Cycloadditionsreaktionen des 4-Methylen-6-phosphabicyclo[1.1.0]hex-2-ens **89**<sup>[156]</sup>. Für dieses Homofulven lässt sich eine Resonanzstruktur formulieren, die zur 1,4-Addition des Azidophosphans **85** befähigt ist. Als Initialschritt der Gesamtreaktion ist eine intramolekulare CH-Aktivierung der  $\beta$ -Methylgruppe unter Einschub des Phosphoratoms anzunehmen. Durch gleichzeitiges Abspalten von Stickstoffwasserstoffsäure bildet sich ein dipolares Molekül aus. Durch Addition eines weiteren Moleküls Azidophosphan lässt sich eine Zwischenstufe postulieren, die formal durch Abspaltung von „Cp\* $\text{N}_3$ “ zu Produkt **86** abreagiert [s. Abb. 4.14]. Die Ausbeute der Verbindung **86** ist gering (42%), zahlreiche Reaktionen sind vorstellbar. Zusätzlich liegt in der Lösung noch der komplexierende Kronenether vor, so dass die formulierte Abspaltung des Pseudohalogen-Pentamethylcyclopentadienyls<sup>[157]</sup> nur eine Möglichkeit unter vielen darstellt.

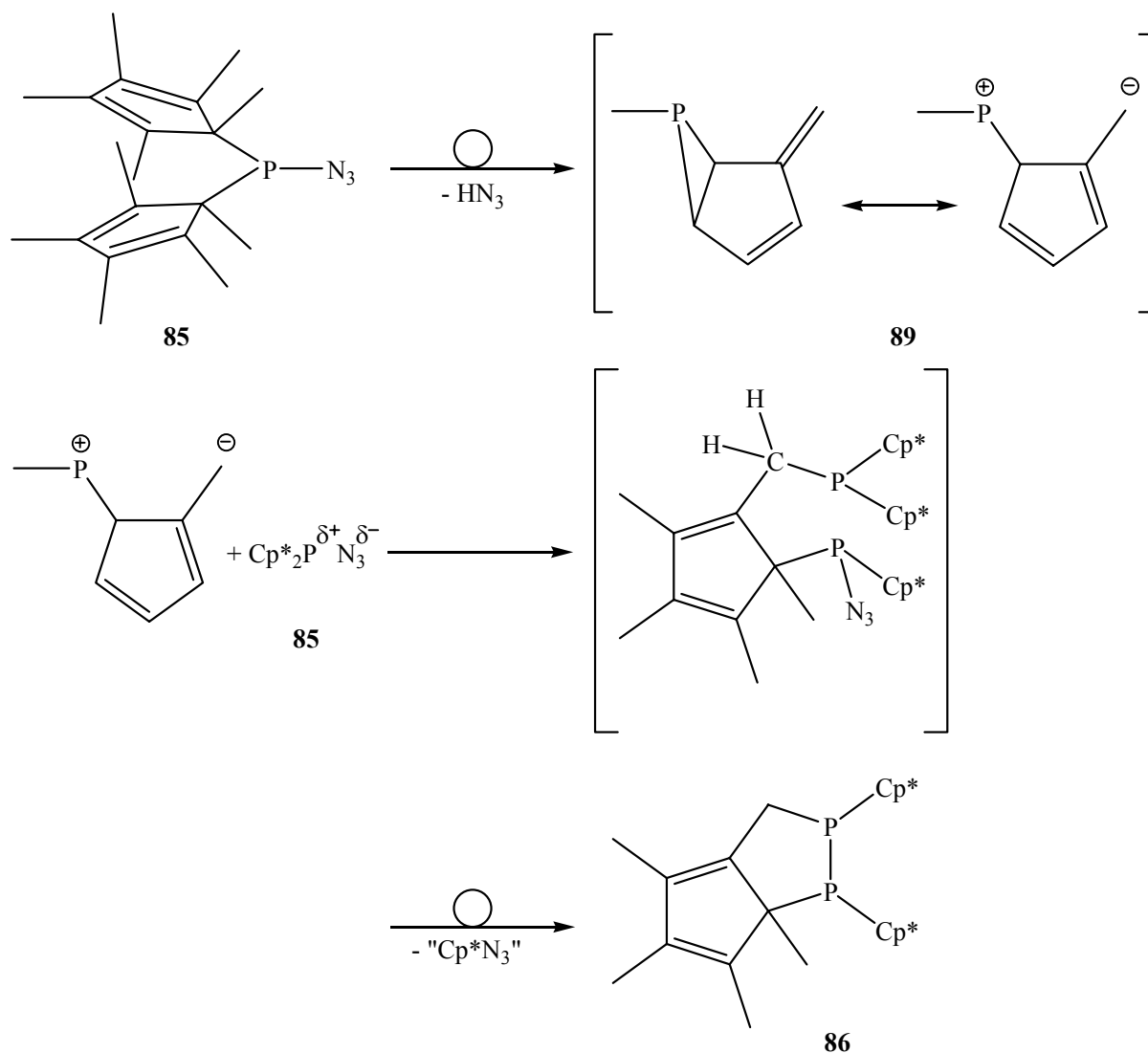


Abbildung 4.14: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Bildung von Verbindung **86**.

4.5 Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{PH}$  mit Bortrifluoretherat

Im Arbeitskreis wurde das Phosphan  $\text{Cp}^*_2\text{PH}$  (**87**) dargestellt<sup>[93]</sup>. Eigene Umsetzungen des Phosphans demonstrieren mit der Lewis-Säure  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  anschaulich den hydridischen Charakter des an das Phosphoratom gebundenen Wasserstoffatoms. Anstelle des zu erwartenden Lewis-Säure-Base-Adduktes entsteht durch Spaltung der  $\text{Cp}^*\text{-P}$ -Bindung das Phosphonium-Salz-Ion **88** [Abb. 4.16]. Es darf angenommen werden, dass durch die Lewis-Säure der  $\text{Cp}^*$ -Ligand abgespalten wird, und das entstehende Phosphonium-Ion sich durch die Insertion in die  $\beta$ -ständige Methylgruppe stabilisiert.

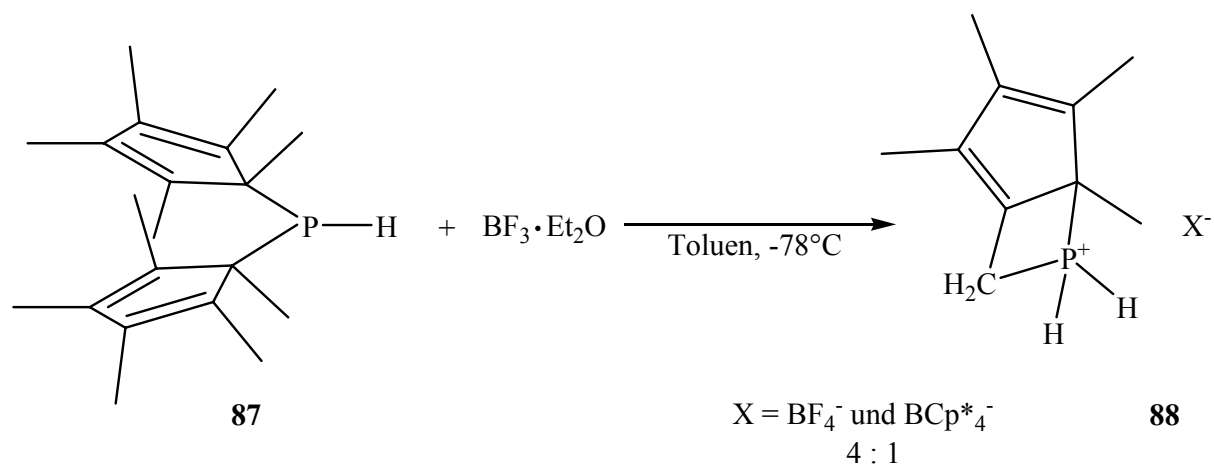


Abbildung 4.15: Reaktion des Phosphans **87** mit der Lewis-Säure  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  zum Phosphoniumsalz **88**.

## 5 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Versuche zur Herstellung und Charakterisierung dicyclopentadienyl-substituierter Phosphocenium-Kationen des Konstitutionstyps **A**. Die Realisierung des Syntheseziels erfolgt im Regelfall nach dem Prinzip der Metathese von Halogen-dicyclopentadienylphosphanen mit Silber- und Alkalimetallsalzen von Anionen unterschiedlicher Koordinationsstärke.

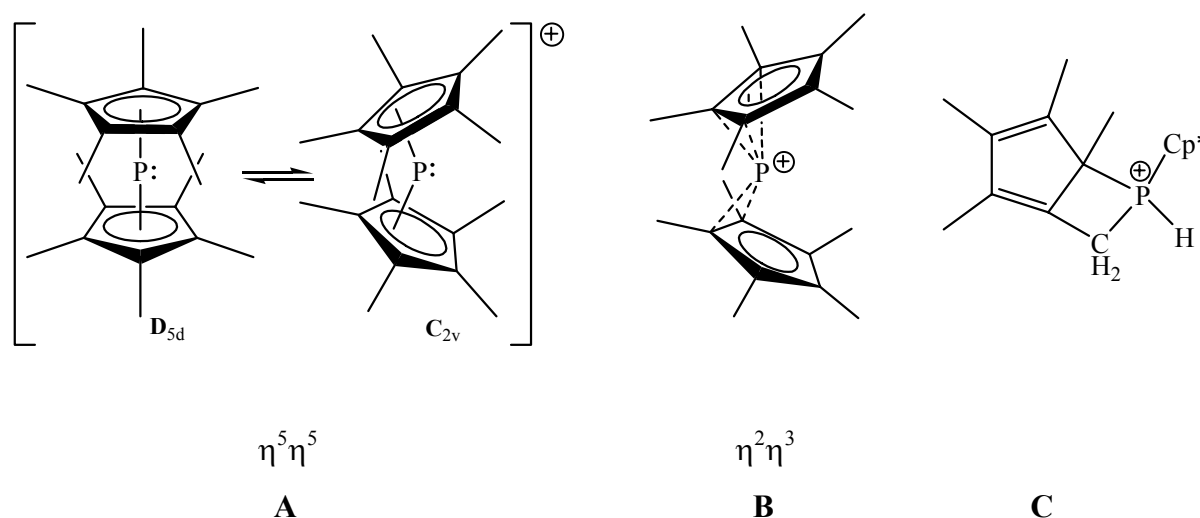
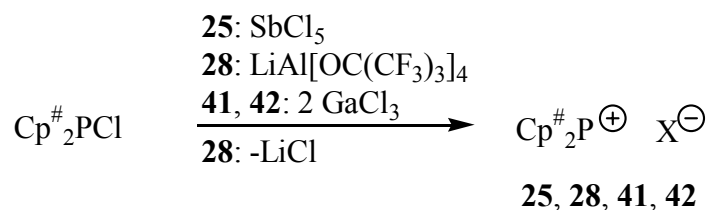


Abbildung 5.1: *Strukturalternativen des Zielmoleküls [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphonium-Kation].*

Zur Generierung der Zielverbindungen eignen sich nur wenige „ausgewählte“ Reaktions-partner. Hierzu gehören das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan,  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$ , das mit Antimonpentachlorid nach Gl. 5.1 die angestrebte Verbindung **25** ergibt. Die Erstsynthese der zu **25** homologen Verbindung **28** gelang durch Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit dem Lithiumsalz des „nichtklassischen“ Anions  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_4)]^-$  [Gl. 5.1]. Zwei weitere Phosphocenium-Kationen **41** und **42** sind durch Metathese der Chlorphosphate  $\text{Cp}'_2\text{PCl}$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{EtMe}_4$ ) beziehungsweise  $\text{Cp}^*\text{Cp}'\text{PCl}$  mit Gallium(III)chlorid ebenfalls nach Gl. 5.1 zugänglich.



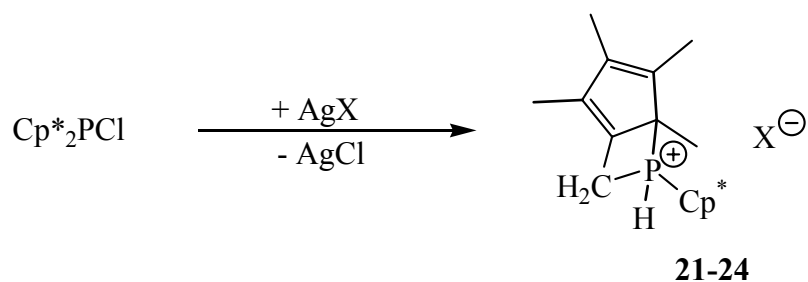


$\text{Cp}^\# = \text{Cp}^* (\mathbf{25}, \mathbf{28}), \text{Cp}' (\mathbf{41}), \text{Cp}^* + \text{Cp}' (\mathbf{42})$

$\text{X} = \text{SbCl}_6^- (\mathbf{25}), \text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4^- (\mathbf{28}), \text{Ga}_2\text{Cl}_7^- (\mathbf{41}, \mathbf{42})$

Gleichung 5.1: *Reaktionswege zur Darstellung des Phosphocenium-Kations.*

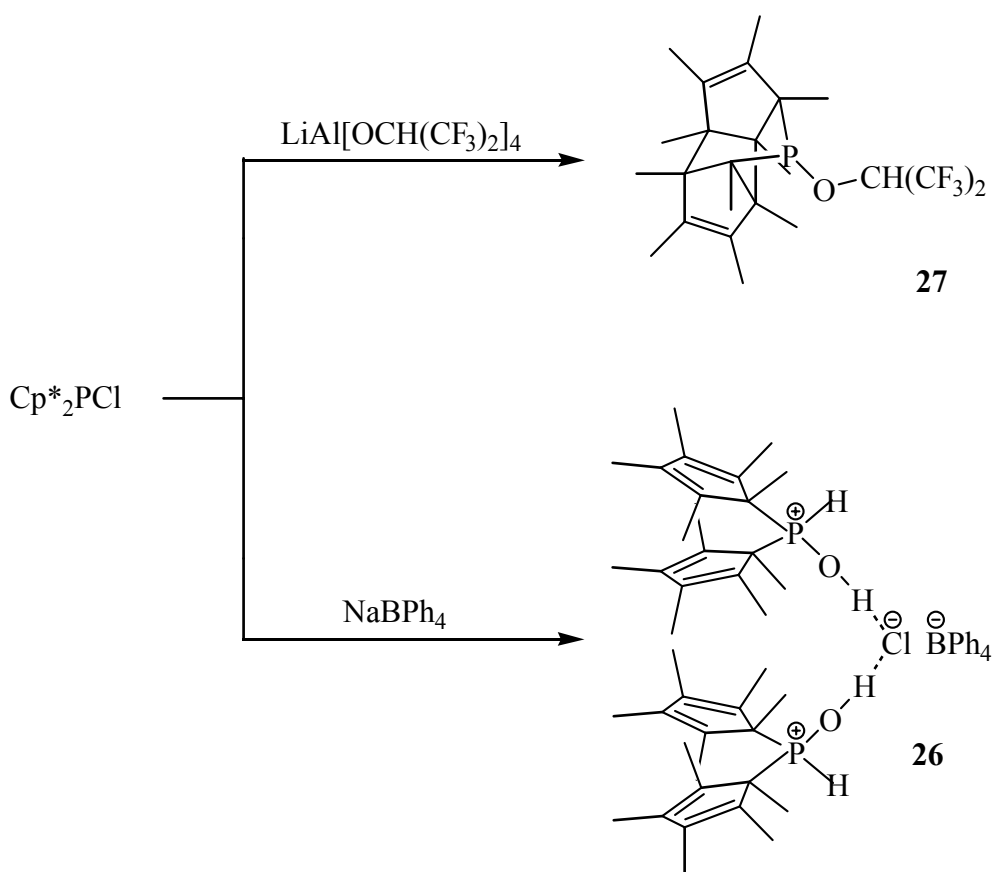
Dagegen liefern die Umsetzungen von  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit Silbersalzen  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ) nicht die Zielverbindungen, sondern bicyclische Phosphoniumsalze des Konstitutionstyps **C**, welche aus den Edukten über elektrophile Insertionsreaktionen nach Gl. 5.2 entstehen und zu den thermodynamisch stabilen Produkten **21 - 24** führen.



$\text{X} = \text{CF}_3\text{COO}^- (\mathbf{21}), \text{AsF}_6^- (\mathbf{22}), \text{SbF}_6^- (\mathbf{23}), \text{PF}_6^- (\mathbf{24})$

Gleichung 5.2: *Darstellung neuer Phosphonium-Ionen 21 - 24.*

Unerwartete Reaktionsprodukte, wie z. B. das hydridische P-H-Phosphoniumion **26** und das Alkoxyphosphan **27**, bilden sich auch bei der Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  beziehungsweise  $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4\}$  nach Gl. 5.3. Die Ursachen für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Edukte werden diskutiert.

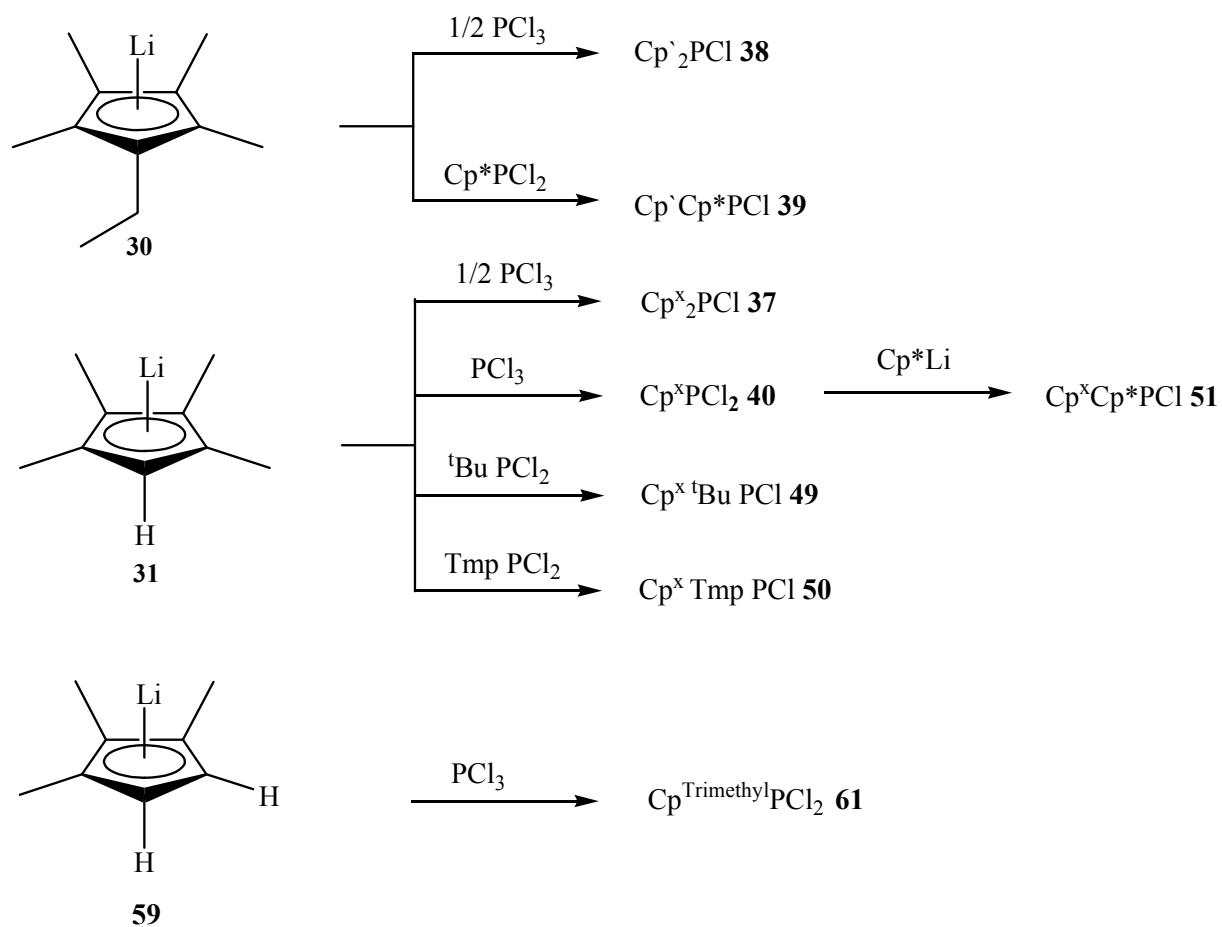


Gleichung 5.3: Unerwartete Reaktionsprodukte (**26** und **27**).

Struktur- und bindungstheoretisch relevante Aspekte der beschriebenen Phosphocenium-Verbindungen werden exemplarisch am Beispiel des Decamethylcyclopentadienylphosphocenium-Kations **28** vertiefend untersucht. Nach dem Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **28** in der Raumgruppe  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$  (No.19) mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Auf der Grundlage umfangreicher CP/MAS-Experimente lässt sich der Nachweis führen, daß **28** im Festkörper eine ungewöhnliche Moleküldynamik aufweist, wie sie zuvor in der Familie der Sandwich-Verbindungen noch nicht beobachtet wurde. Danach enthält das Phosphocenium-Kation zwei unterschiedlich an das Phosphoratom gebundene  $\text{Cp}^*$ -Liganden in fluktuierender  $\eta^3$ - und  $\eta^2$ -Bindungssituation (Formel **B**), deren Dynamik auch bei Temperaturen  $< -150^\circ\text{C}$  erhalten bleibt. So wurde zusätzlich zu der schon literaturbekannten Rotation der Methylgruppen und der  $\text{Cp}^*$ -Ringe eine Sprungdynamik des Phosphoratoms und ein Wechsel der Haptizitäten der einzelnen Ringe detektiert. Die Signifikanz der aus den CP/MAS-Experimenten abgeleiteten Folgerungen werden durch die Ergebnisse der rechnergestützten Röntgenpulveranalyse sowie der thermischen Analyse erhärtet. Nach diesen liegt

**28** im Festkörper phasenrein vor und unterliegt im untersuchten Bereich von  $-180^{\circ}$  bis  $\sim 70^{\circ}\text{C}$  keiner Phasenumwandlung 1. Ordnung, d. h. die beobachteten CP/MAS-Signalmuster sind einer Phase und keinem Mehrphasensystem zuzuordnen. Eine EI-Massenspektrometer-Analyse mit MSMS-Experiment zeigt desweiteren das ungewöhnliche Fragmentierungs-Verhalten des Phosphocenium-Sandwiches. Zusätzliche, auf der Grundlage vorliegender Strukturdaten durchgeführte theoretische ab initio-Berechnungen auf DFT(B3LYP)-Niveau mit 6-31 G\*-Basissatz stehen im vollem Einklang mit vorab skizzierten Befunden.

Die zu unerwarteten Reaktionsprodukten führenden Umsetzungen nach Gl. 5.2 und Gl. 5.3 gaben Anlaß, die Untersuchungen auf Chlorcyclopentadienylphosphan-Derivate unterschiedlichen Cp-Substitutionsmusters auszudehnen und deren chemisches Verhalten gegenüber weiteren Reaktionspartnern zu studieren. Ausgehend von den unterschiedlich ring-substituierten Lithiumcyclopentadieniden **30**, **31** und **59** können durch Umsetzung mit Chlorphosphanen  $R_n\text{PCl}_{(3-n)}$  ( $R = {}^t\text{Bu}$ , Tmp;  $n = 0, 1$ ) die in Gleichung 5.4 angegebenen Chlorcyclopentadienylphosphate hergestellt und weiteren Derivatisierungsexperimenten unterzogen werden.



Gleichung 5.4: Reaktionen von Lithiumcyclopentadieniden mit Chlorphosphanen  $R_n\text{PCl}_{(3-n)}$  ( $n = 0, 1$ ).

## 5 Zusammenfassung

Beispiel eines überraschenden Reaktionsproduktes ist das durch basenkatalysierte Umlagerung von  $\text{Cp}^x\text{PCl}_2$  (**40**) mit  $\text{Et}_3\text{N}$  nach Gl. 5.5 entstehende neuartige Heterophosphol **47**, dessen Kristallstruktur durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte (Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  (No.2);  $n = 1$ ). Seine Gasphasenstruktur ist zusätzlich durch eine ab initio-Berechnung auf RHF-Niveau und 6-31 G\*-Basissatz charakterisiert.

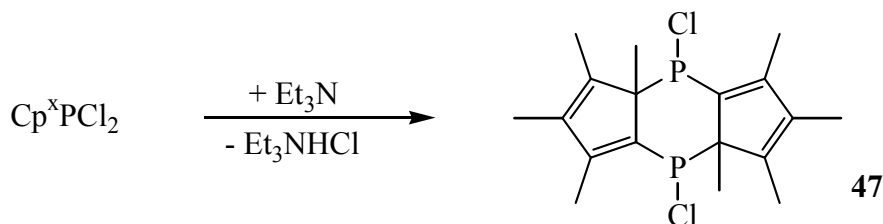
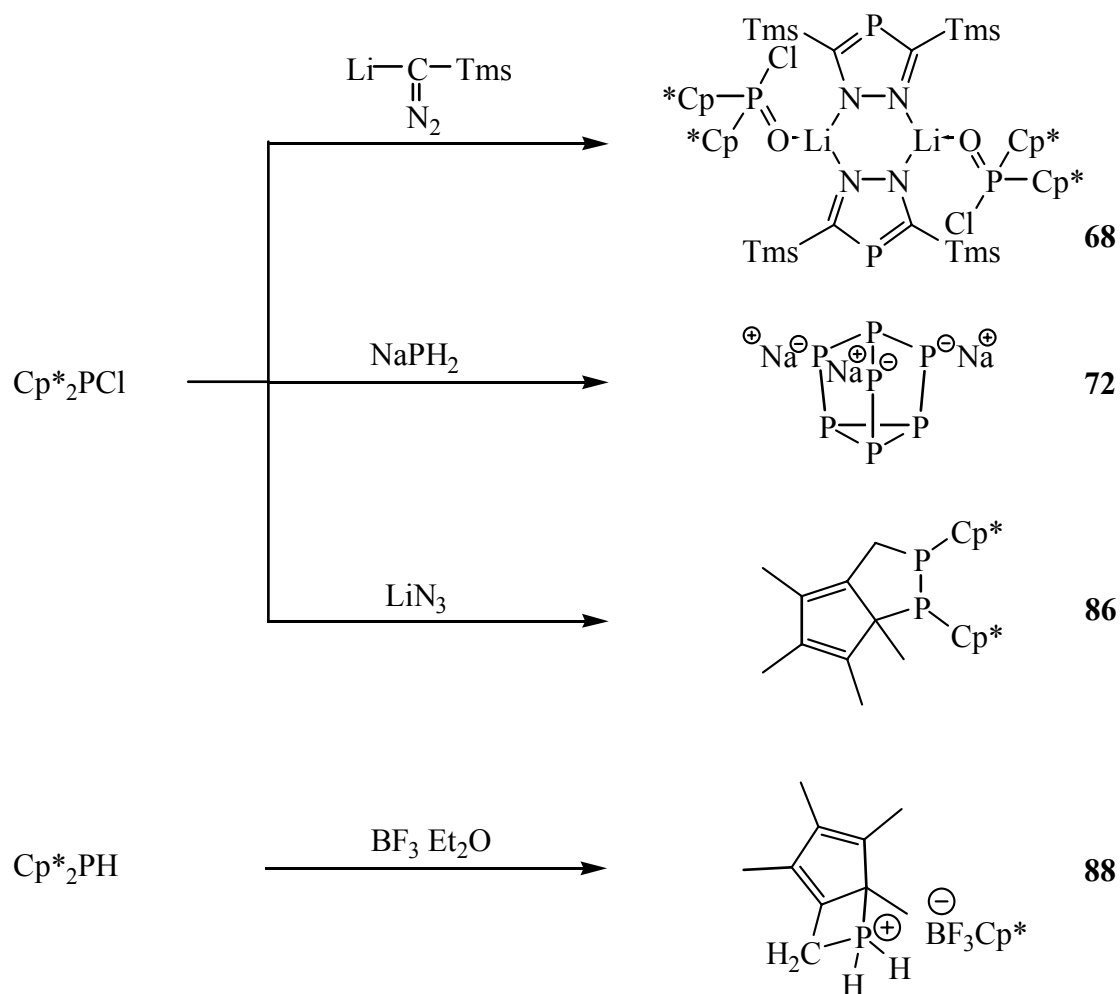


Abbildung 5.2: Darstellung eines neuartigen Heterophosphols **47**.

Weitere hervorzuhebende Beispiele für das Entstehen unerwarteter Reaktionsprodukte finden sich bei den in Gl. 5.6 angegebenen Reaktionen von P-funktionalisierten Dicyclopentadienylphosphanen mit Diazomethan, Lithiumazid und Natriumphosphid: Die Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit dem Diazomethan-Derivat  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{Tms}$  führt zum polycyclischen Phosphol **68**, mit Lithiumazid entsteht das Diphosphan **86**, und mit Natriumphosphid das bekannte Anion  $\text{P}_7^{3-}$  (**72**). Der Hydridcharakter des sekundären Phosphans  $\text{Cp}^*_2\text{PH}$  zeigt sich bei seiner Umsetzung mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , die zum Phosphoniumsalz **88** führt.



Gleichung 5.6: *Derivatisierungsexperimente mit funktionalisierten Cyclopentadienyl-Phosphanen.*

Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen folgen aus den Ergebnissen der instrumentellen Analytik (NMR, MS). Verbindungen **27**, **28**, **47**, **68** und **86** werden zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die vorab an ausgewählten Beispielen demonstrierte Reaktionsvielfalt funktionalisierter Cyclopentadienyl-Phosphane belegen erneut das synthetische Potential dieser Verbindungsklasse und ermuntern zu weiteren präparativen Exkursionen.

## 6 Methoden und Experimente

### 6.1 Methoden

#### 6.1.1 Einleitung

Für die Untersuchung des Decamethylcyclopentadienyl-Kations wurden Arbeitsmethoden genutzt, die von den allgemein im Arbeitskreis gängigen Methoden abweichen oder aber ganz spezielle Techniken aufweisen. Daher werden im Folgenden diese Methoden genauer erläutert.

#### 6.1.2 Röntgenpulvermethoden

##### *Die Guiniermethode*

Eine schnelle und einfache Methode zur Charakterisierung von hergestellten festen Substanzen oder auch Substanzgemengen stellen Röntgenpulveraufnahmen nach der Guiniermethode<sup>[158]</sup> dar. Die Pulveraufnahmen dienen ebenfalls zur genauen Bestimmung von Gitterkonstanten. Zur Anfertigung der Aufnahmen werden 10 bis 20 mg der zu untersuchenden Substanz in einer Achat-Reibeschale fein zermörkert und zusammen mit  $\alpha$ -Quarz (Tiefquarz) als internem Standard auf den, mit einem röntgenamorphen Klebestreifen hinterklebten, "Guinier-Schieber" aufgebracht. Bei dem Träger handelt es sich um ein dünnes Messingplättchen, das mit drei Aussparungen zur Probenaufnahme versehen ist. Während der Messung wird der Probenträger im Röntgenstrahl auf und ab bewegt, um eine bessere statistische Verteilung der Kristallite im Röntgenstrahl zu erreichen und so Textureffekte zu vermeiden.

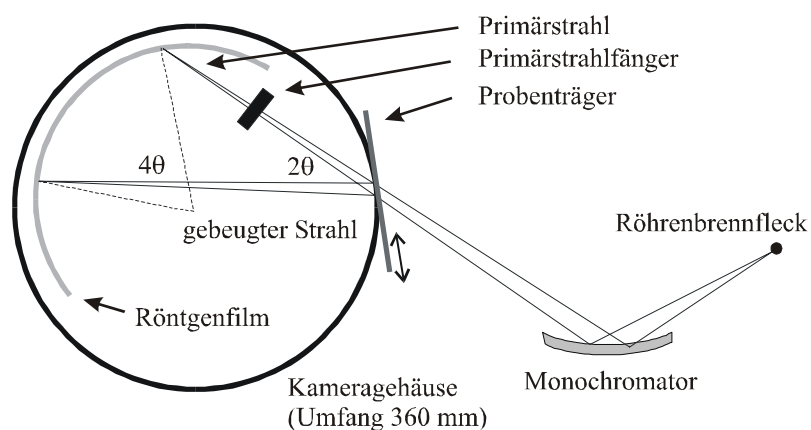


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Strahlenganges in einer Guinierkamera.

Die verwendete **Guinierkamera** vom Typ *FR552* der Firma Enraf-Nonius ist so konzipiert, dass sich die Probe auf dem durch den Filmzylinder, mit einem Umfang von 360 mm, gegebenen Beugungskreis befindet. Es ist dadurch möglich, den Beugungswinkel, gemessen in  $4\theta$ , der an der Probe gebeugten Röntgenstrahlen direkt auf dem Film in Millimetern abzulesen. Ein weiterer Vorteil der Guiniermethode liegt in der durch einen gebogenen Quarzkristall monochromatisierten und fokussierten Röntgenstrahlung ( $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), durch die man ein scharf abgebildetes Röntgeninterferenzmuster erhält.

### Imageplate Technik

Bei der so genannten „image plate“ (IP) Technik <sup>[159]</sup> kommt statt der üblichen röntgenempfindlichen Schwarzweiß-Filme eine spezielle Folie in der Filmkammer der Guinierkamera zum Einsatz. Diese für Röntgenstrahlen empfindliche **Folie** der Abmessungen 178 x 35 mm vom Typ *BAS-IP MS 2325* der Firma Fuji ist ein aus mehreren Schichten bestehender flexibler Streifen. Eine der Schichten enthält mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotiertes BaFBr. Durch Absorption von Röntgenstrahlung wird ein Teil der  $\text{Eu}^{2+}$  Ionen weiter zu  $\text{Eu}^{3+}$  oxidiert. Die dabei freigesetzten Elektronen besetzen Leerstellen im Bromid-Untergitter und bilden so genannte Farbzentren. Die gespeicherte Energie kann durch Stimulation mit einem Laser ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) in Form von Licht der Wellenlänge  $\lambda \approx 390 \text{ nm}$  wieder freigesetzt werden, wobei die Intensität der UV-Strahlung proportional zur eingestrahnten Röntgenstrahlung ist. Die IP-Folien sind wiederverwendbar. Nach einer, im Vergleich zu herkömmlichen Filmen, sehr kurzen Belichtungszeit von circa zehn Minuten wird der Film der Kammer entnommen und mit Hilfe eines

Scanners (*Bio-Imaging-Analyser IPR 1800*) der Firma Fuji ausgelesen. Zum Auslesen und Auswerten der IP-Folie nutzt man die Programme BASREADER 2.26 (zur Digitalisierung) und AIDA 2.2 (Advanced Image Data Analyser<sup>[160]</sup>, zur Integration). Bei der Integration mit dem Programm AIDA wird vom Anwender ein Bereich des Filmstreifens ausgewählt der für die Auswertung geeignet erscheint. Die Breite des Integrationsfensters ist variabel und erlaubt somit auch über einen größeren Bereich der Filmstreifens zu integrieren. Große Integrationsfenster führen zu breiten, starken Reflexen, während man bei einem schmalen Integrationsfenster schwächere und schärfere Reflexe beobachtet. Das Auslesen der IP-Folien und die Verarbeitung der Daten liefern die absoluten Intensitäten des Pulverdiffraktogramms der untersuchten Substanz mit einer Winkelauflösung von  $0,05^\circ$  in  $2\theta$ . Mit einem geeigneten Computerprogramm (ORIGIN 6.1)<sup>[161]</sup> können die ASCII Daten graphisch dargestellt und dann mit angefertigten Simulationen oder auch früher aufgenommenen Filmen verglichen werden.

### ***Simulation und Auswertung von Röntgenpulverdiffraktogrammen***

Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm wird zur Identifizierung möglicher Phasen mit der Simulation der entsprechenden Beugungsmuster verglichen. Mit Hilfe des Computerprogramms LAZY PULVERIX<sup>[162]</sup> können die Beugungswinkel der zu erwartenden Reflexe und deren relative Intensitäten ( $I_c$ ) nach folgender Gleichung

$$I_c = |F_c|^2 \text{PLG} \cdot H \cdot T \cdot A$$

$F_c$	berechnete Strukturamplitude
PLG	Polarisations-, Lorentz- und Geometriefaktor
H	Flächenhäufigkeitsfaktor
T	Temperaturfaktor
A	Absorptionsfaktor

berechnet werden.

Das Programm SOS<sup>[163]</sup> erlaubt die Bestimmung von Gitterkonstanten anhand der aus Guinieraufnahmen bestimmten Reflexlagen. Dabei wird eine Korrektur der ausgemessenen Reflexlagen anhand des internen Standards durch geführt. Fehler wie die Filmschrumpfung beim Entwickeln der Röntgenfilme oder auch eine nicht korrekte Lage der Filme im Filmhalter der Kamera lassen sich damit korrigieren. Bei dem Decamethylcyclopentadienylphosphocenium-Kation **28** erfolgte die Indizierung aufgrund der Einkristallaufnahme.



### 6.1.3 Thermische Analyse

Thermische Analyse bezeichnet als Oberbegriff eine Vielzahl von Messverfahren, mit denen physikalische oder chemische Eigenschaften einer Substanz oder eines Substanzgemisches in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen werden. Hierbei wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen. Die Thermische Analyse besitzt in den Materialwissenschaften vielfache Anwendungen und wird routinemäßig eingesetzt, um Legierungen, Keramiken, Polymere, Gläser, Kompositmaterialien und andere Materialien zu charakterisieren. Eine der wichtigsten Methoden ist die DSC (Differential Scanning Calorimetry).

#### *Differential Scanning Calorimetry*

Bei der DSC-Methode wird die Differenz der Wärmeströme vom Ofen (Heizelement) zur Probe und vom Ofen zur Vergleichsprobe (Referenzprobe) als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen. Das Messsignal, d.h. die Fläche unter einem Peak der Wärmestromdifferenz-gegen-Zeit-Kurve, ist direkt proportional der aufgenommenen oder abgegebenen Wärme. Zur Reinheitsbestimmung eignet sich besonders die Wärme fluß-DSC, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sich Referenz- und Probenzelle in symmetrischer Anordnung innerhalb eines kalorimetrischen Blocks befinden, der von einem einzigen Ofen umgeben wird. Der Ofen wird mit konstanter Heizrate aufgeheizt. Im Falle des Scheibenmesssystems vom Boersma-Typ sind die Probe und die inaktive (leere) Vergleichsprobe symmetrisch zum Ofenmittelpunkt auf einer wärmeleitenden Scheibe positioniert. Vom Ofen fließen Wärmeströme in die Probe und in die Vergleichsprobe. Die Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe wird durch entgegengesetzt geschaltete Thermoelemente gemessen. Ein in der Probenzelle auftretender Wärmeeffekt bestimmt die Temperaturdifferenz, die direkt proportional der Wärme flußdifferenz ist.

Die **DSC-Untersuchungen** wurden mittels eines *DSC 200 Phox* der Firma Netzsch in kalt verschweißten Aluminiumtiegeln durchgeführt.

### 6.1.4 Massenspektrometrische Untersuchung

Aufgrund des ionischen Aufbaus des Decamethylcyclopentadienylphosphocenium-Kations **28** sind zur Massenspektroskopischen Analyse nur spezielle Ionisationsmethoden geeignet<sup>[123]</sup>. Hierzu gehört das ESI-Experiment.

#### *Electrospray Ionisation*

Bei der Elektrospray Ionisation handelt es sich um eine Technik, mit der man in der Lage ist, schwer verdampfbare Verbindungen mit oft sehr großen Molekülmassen zu bestimmen. Dabei wird die Probe in einem niedrig siedenden Lösungsmittel (z.B. Acetonitril) in einer Konzentration von ca.  $10^{-3} - 10^{-5}$  mol/l gelöst und bei Atmosphärendruck aus einer Kapillare (ca. 0,1 mm Ø) in ein starkes elektrisches Feld versprüht. Die zwischen der Kapillarspitze und einer Gegenelektrode angelegte kV-Spannung ist verantwortlich für die rasche und feine Zerstäubung der aus der Kapillare austretenden Lösung und für die effektive Ionisierung der Analyt-Moleküle. Ab eines Schwellenwerts der angelegten Spannung (2-6 kV) bildet sich ein stabiler Spray, der je nach Ladungspolarität zur Bildung von positiven bzw. negativen Ionen führt. Eine schonende Ionisierung wird erhalten, wenn eine stabile Vernebelung ohne Entladungen erzeugt wird. Diese optimale Einstellung kann für eine breite Variation an Lösemittelzusammensetzungen und Flussraten ( $\mu\text{l}$  bis ml/min) erreicht werden. Ein um die Kapillare konzentrisch angeordneter Inertgasstrom (meist  $\text{N}_2$ ) wird zur Unterstützung der Vernebelung gerade bei hohen Flussraten eingesetzt. Zur vollständigen Desolvatation der ladungstragenden Flüssigkeitstropfen und zur effektiven Ionenbildung wird in einer ESI-Ionenquelle entweder eine beheizte Transferkapillare oder ein dem Spray entgegengerichteter, beheizter Stickstoffstrom eingesetzt. Man erreicht unter diesen Bedingungen eine außergewöhnlich hohe Ionenbildungseffizienz von ca. 0,01 bis 0,1 (vergl. EI ca.  $10^{-4}$ ). Die generierten Ionen werden durch eine Öffnung im Zentrum der Gegenelektrode in den Analysatorteil des Massenspektrometers überführt<sup>[164]</sup>.

Bei dem zur Verfügung stehenden Gerät ist es weiterhin möglich einen Tripel-Quadrupol-Analysator zu nutzen. Dabei dient der erste, Q0 genannte Quadrupol, der nur mit Wechselstrom betrieben wird, als Hilfs-Quadrupol zum erleichterten Eintreten der Ionen in die eigentliche Analysatoreinheit. Der nächste Quadrupol Q1 ist der erste Mess-Quadrupol. Er scannt die Ionen und überführt sie in den Q2-Quadrupol. In der Q2-Einheit befindet sich eine Kollisionskammer mit inertem Gas ( $\text{N}_2$ , He, Ar). Die durch das Gas induzierte Fragmentierung der Moleküle wird allgemein auch als CID (collision induced decay) bezeichnet. Die

durch Kollision entstandenen Fragmente werden im zweiten Mess-Quadrupol Q3 bezüglich ihres Molekulargewichts analysiert und treffen schließlich auf den Detektor. Diese Messanordnung wird als Tandem-Massenspektrometer bezeichnet und dient zur Durchführung von MS/MS-Analysen (Vorläufer-Ionen-, Produkt-Ionen- bzw. Neutralverlust-Analysen)<sup>[165]</sup>.

Durch diese Anordnung war es möglich zum einen die Masse des Kations exakt zu detektieren, zum andern wurde das Fragmentierungsverhalten untersucht.

Bei diesem **Massenspektrometer** handelt es sich um das Bruker *Apex IV Fourier-Transform Ion-Cyclotron-Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometer* mit einer ESI *API-Source* der Firma Apollo.

### 6.1.5 Weitere analytische Untersuchungen

Die weiteren analytischen Untersuchungen erfolgten routinemäßig.

#### ***Kernresonanzspektren***

Alle <sup>31</sup>P-, <sup>1</sup>H-, und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden auf einem AMX300 Gerät der Firma Bruker, Karlsruhe gemessen.

<sup>31</sup>P-NMR: 121.499 MHz, externer Standard: 85%ige Phosphorsäure

<sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz, interner Standard: deuteriertes Lösungsmittel

<sup>13</sup>C-NMR: 75.47 MHz, interner Standard: deuteriertes Lösungsmittel

<sup>11</sup>B-NMR: 96.294 MHz, externer Standard: BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O

#### ***Massenspektren***

VG Instruments VG 12-250 (Elektronenstoßionisation mit Direkteinlasssystem)

#### ***Schmelzpunktbestimmung***

Die Bestimmung erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Firma Büchi, Flawil (Schweiz). Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

#### ***Röntgenstrukturanalysen***

Die Röntgenstrukturbestimmungen wurden mit Nicolet R3m-, Siemens R3m/V- bzw. Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometern [ $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$ ,  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 154.178 \text{ pm}$ ] durchgeführt.

Die Rechnungen zur Strukturbestimmung erfolgten mit dem SHELXTL-Plus-Programmsystem<sup>[166]</sup>.

### 6.2 Experimentelles

#### 6.2.1 Arbeitsbedingungen

Alle Reaktionen wurden aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen in ausgeheizten Glasapparaturen unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Dosierung kleiner Mengen Flüssigkeit erfolgte mit Kunststoffinjektionsspritzen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet.

#### 6.2.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden nach Literaturangaben dargestellt:

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-dien<sup>[167]</sup>

1,2,3,4-Tetramethylcyclopenta-1,3-dien<sup>[168]</sup>

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-Lithium<sup>[169]</sup>

1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienyl-Lithium<sup>[170]</sup>

Dichlor-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl-phosphan<sup>[169]</sup>

Bis(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)chlor-phosphan<sup>[169]</sup>

Lithium-tetra(perfluorotertiärbutoxy)aluminat<sup>[110]</sup>

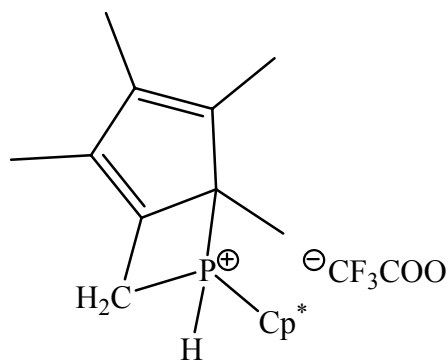
Alle übrigen Substanzen wurden im Handel käuflich erworben oder aus vorhandenen Beständen entnommen und gegebenenfalls gereinigt.

### 6.2.3 Experimentelle Arbeiten

*Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit Silbersalzen:*

1 mmol Silbersalz wird unter starkem Rühren bei Lichtausschluß in 2 ml Toluol suspendiert und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von 1 mmol  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  in 3 ml Toluol, taut langsam auf und rührt anschließend die entstandene Suspension zur Reaktionsvervollständigung über Nacht. Man filtriert den Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die Verbindungen fallen als Öle an.

**Bis(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)phosphonium-trifluoroacetat (21)**



**Summenformel:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}$

**Ausbeute:** 87%

**Molmasse:** 414.45 g/mol

**Schmelzpunkt:**  $127^\circ\text{C}$

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 45.13$  ppm

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 45.13$  ppm (d,  $^1J_{\text{PH}}$ : 455.42 Hz)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta (\text{Me}^1)$	= 1.18 ppm (d, $^3J_{\text{HP}}$ : 17.4 Hz)
	$\delta (\text{Me}^2)$	= 1.77 ppm
	$\delta (\text{Me}^{3,4})$	= 1.41 ppm
	$\delta (\text{Me}^5)$	= 1.47 ppm
	$\delta (\text{CH}_2)$	= 2.11 ppm
	$\delta (\text{PH})$	= 6.66 ppm (d, $J_{\text{PH}}$ : 452 Hz)

## 6 Methoden und Experimente

---

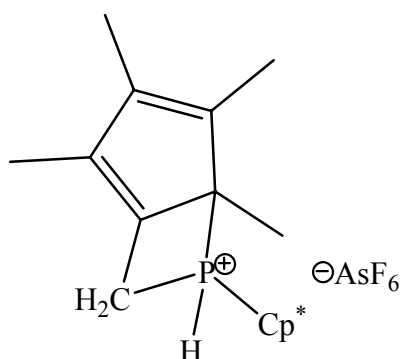
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

<b>-Cp* und Cp*<sub>(brück.)</sub>:</b>	$\delta (\text{Me}^1)$	= 21.56 ppm (d, $^2J_{\text{CP}}$ : 1.5 Hz)
	$\delta (\text{Me}^{2-5})$	= 12.2 - 11.2 ppm
	$\delta (\text{C}^1)$	= 65.11 ppm (d, $^1J_{\text{CP}}$ : 53.0 Hz)
	$\delta (\text{C}^{2-5})$	= 140.65 (d, $^2J_{\text{CP}}$ : 10.6 Hz) / 140.03 (d, $^2J_{\text{CP}}$ : 9.9 Hz) / 136.11 / 134.27 ppm
	$\delta (\text{Me}^1)$	= 18.06 ppm (d, $^2J_{\text{CP}}$ : 3.8 Hz)
	$\delta (\text{Me}^{2-5})$	= 12.2 - 11.2 ppm
	$\delta (\text{C}^1)$	= 59.2 ppm (d, $^1J_{\text{CP}}$ : 53.7 Hz)
	$\delta (\text{C}^{2-5})$	= 139.85 (d, $^2J_{\text{CP}}$ : 4.5 Hz) / 138.72 (d, $^2J_{\text{CP}}$ : 6.8 Hz) / 135.93 (d, $^2J_{\text{CP}}$ : 2.2 Hz) / 133.32 ppm
	$\delta (\text{CH}_2)$	= 57.08 ppm (d, $^1J_{\text{CP}}$ : 21.0 Hz)
	$\delta (\text{CF}_3)$	= 125.82 ppm
	$\delta (\text{COO}^-)$	= 204.18 ppm

**EI-MS (m/z):** (Charakteristische Peaks, 16 eV, Intensität m/z in %)

$[\text{Cp}^*\text{PH}]^+$  167 (73),  $[\text{Cp}^*\text{H}]^+$  136 (100),  $[\text{CF}_3\text{COO}]^+$  113 (16).

**Bis(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)phosphonium-hexafluoroarsenat (22)**



**Summenformel:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{AsF}_6\text{P}$

**Molmasse:** 490.34 g/mol

**Ausbeute:** 76%

**Schmelzpunkt:** 132°C

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR (C}_6\text{D}_6\text{):}$   $\delta = 58.91 \text{ ppm}$

$^{31}\text{P}\text{-NMR (C}_6\text{D}_6\text{):}$   $\delta = 58.64 \text{ ppm (}^1J_{\text{PH}}: 535.3 \text{ Hz)}$

$^1\text{H}\text{-NMR (C}_6\text{D}_6\text{):}$

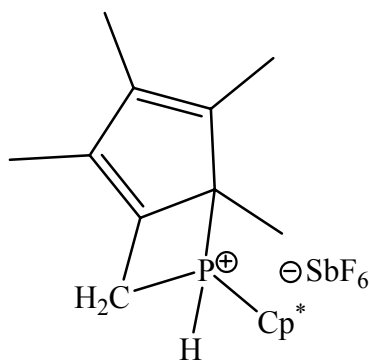
$\delta (\text{Me}^1)$	$= 1.25 \text{ ppm (d, }^3J_{\text{HP}}: 10.3 \text{ Hz)}$
$\delta (\text{Me}^2)$	$= 1.80 \text{ ppm}$
$\delta (\text{Me}^{3,4})$	$= 1.51 \text{ ppm (d, }^5J_{\text{HP}}: 5.1 \text{ Hz) /}$ $1.36 \text{ ppm (d, }^5J_{\text{HP}}: 3.7 \text{ Hz)}$
$\delta (\text{Me}^5)$	$= 1.56 \text{ ppm}$
$\delta (\text{CH}_2)$	$= 2.02 \text{ ppm}$
$\delta (\text{PH})$	$= 6.73 \text{ ppm (d, }^1J_{\text{PH}}: 536.8 \text{ Hz)}$

$^{13}\text{C}\text{-NMR (C}_6\text{D}_6\text{):}$

**-Cp\* und Cp\*<sub>(brück.)</sub>:**

$\delta (\text{Me}^1)$	$= 19.37 \text{ ppm}$
$\delta (\text{Me}^{2-5})$	$= 14.2 - 12.0 \text{ ppm}$
$\delta (\text{C}^1)$	$= 57.76 \text{ ppm (d, }^1J_{\text{CP}}: 52.7 \text{ Hz)}$
$\delta (\text{C}^{2-5})$	$= 130.83 / 130.51 / 130.20 \text{ ppm}$
$\delta (\text{Me}^1)$	$= 17.3 \text{ ppm}$
$\delta (\text{Me}^{2-5})$	$= 14.2 - 12.0 \text{ ppm}$
$\delta (\text{C}^1)$	$= 50.25 \text{ ppm (d, }^1J_{\text{CP}}: 63.3 \text{ Hz)}$
$\delta (\text{C}^{2-5})$	$= 129.92 / 129.60 / 129.28 \text{ ppm}$
$\delta (\text{CH}_2)$	$= 54.92 \text{ ppm}$

### Bis(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)phosphonium-hexafluoroantimonat (23)



## 6 Methoden und Experimente

---

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>PSb

**Ausbeute:** 58%

**Molmasse:** 537.17 g/mol

**Schmelzpunkt:** 112°C

**<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**      δ = 59.19 ppm

**<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**              δ = 59.19 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>: 527.7 Hz)

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**

δ (Me <sup>1</sup> )	= 1.30 ppm (d, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> : 18.2 Hz)
δ (Me <sup>2</sup> )	= 1.83 ppm (m, <sup>5</sup> J <sub>HH</sub> : 3.4 Hz)
δ (Me <sup>3,4</sup> )	= 1.56 ppm (d, <sup>5</sup> J <sub>HP</sub> : 1.32 Hz) / 1.51 ppm (d, <sup>5</sup> J <sub>HP</sub> : 0.38 Hz)
δ (Me <sup>5</sup> )	= 1.58 ppm
δ (CH <sub>2</sub> )	= 2.16 ppm
δ (PH)	= 6.65 ppm (d, J <sub>PH</sub> : 527.7 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**

**-Cp\* und Cp\*<sub>(brück.)</sub>:**

δ (Me <sup>1</sup> )	= 24.78 ppm
δ (Me <sup>2-5</sup> )	= 12.2 - 9.9 ppm
δ (C <sup>1</sup> )	= 65.44 ppm (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> : 54.3 Hz)
δ (C <sup>2-5</sup> )	= 132.1 / 131.5 / 131.2 / 128.3 ppm
δ (Me <sup>1</sup> )	= 16.38 ppm
δ (Me <sup>2-5</sup> )	= 12.2 - 9.9 ppm
δ (C <sup>1</sup> )	= 65.08 ppm (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> : 47.2 Hz)
δ (C <sup>2-5</sup> )	= 127.4 / 127.3 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 2.2 Hz) / 127.0 / 126.7 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 1.6 Hz)
δ (CH <sub>2</sub> )	= 67.62 ppm



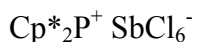


## 6 Methoden und Experimente

---

$\delta$ (C <sup>1</sup> )	= 49.74 ppm (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> : 48.1 Hz)
$\delta$ (C <sup>2-5</sup> )	= 135.2 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 3.8 Hz) / 133.2 ppm
$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	= 59.62 ppm

### Bis(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-hexachloroantimonat (25)

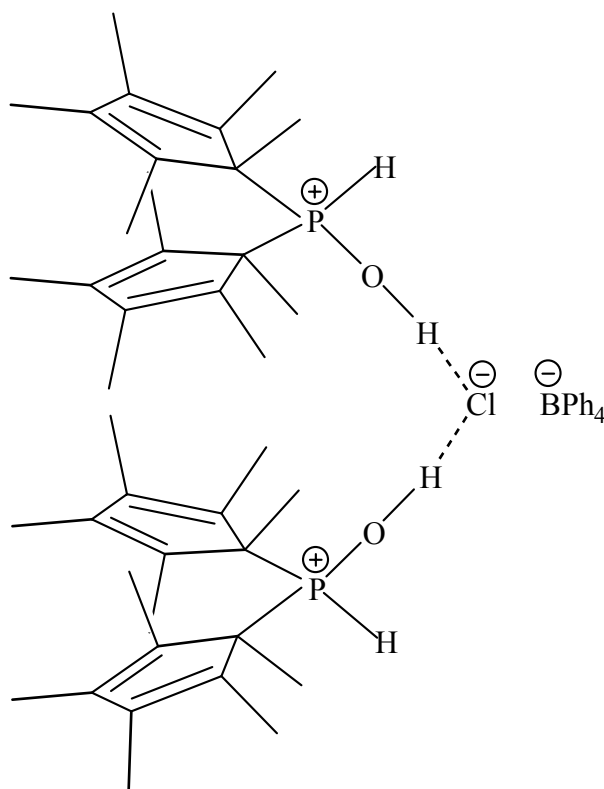


**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>6</sub>PSb

**Molmasse:** 635.895 g/mol

Man löst 0.51 g (1.5 mmol) Cp\*<sub>2</sub>PCl in 10 ml THF, kühlt auf –78°C ab und gibt tropfenweise 0.20 ml (1.58 mmol) SbCl<sub>5</sub> unverdünnt zu. Die Farbe der Lösung ändert sich spontan nach dunkelgrün. Aus der gekühlten Lösung wird eine NMR-Probe entnommen und bei tiefer Temperatur gemessen. Beginnend bei –70°C wird in Zehn-Grad-Intervallen bis auf Raumtemperatur (30°C) aufgetaut und jeweils ein Spektrum aufgenommen.

<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR:                    -10.70 ppm bei -70°C hinzu  
    130.48 ppm bei Raumtemperatur

**Bis(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)phosphoran-tetraphenylborat (26)****Summenformel:**  $(C_{20}H_{30}POH_2)_2ClB(C_6H_5)_4$ **Ausbeute:** 87%**Molmasse:** 993.58 g/mol**Schmelzpunkt:** 143°C

Man suspendiert 0.45 g (1.31 mmol)  $NaBPh_4$  in 10 ml Dichlormethan, kühlt auf  $-78^\circ C$  ab und gibt tropfenweise 0.43 g (1.28 mmol)  $Cp^*_2PCl$ , gelöst in 10 ml Dichlormethan, zu. Die zunächst rotbraune Lösung färbt sich dunkelgrün und schlägt beim Erwärmen auf Raumtemperatur nach orange um. Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Aus Hexan kristallisieren feine weiße Nadeln aus, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

 $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 41.85$  ppm $^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 41.85$  ppm (d,  $^1J_{PH}$ : 444.17 Hz)

### $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

<b>-Cp*:</b>	$\delta$ ( $\text{Me}^1$ )	= 1.86 ppm (d, $^3J_{\text{PH}}$ : 79.2 Hz)
	$\delta$ ( $\text{Me}^{2,5}$ )	= 1.88 / 1.52 ppm
	$\delta$ ( $\text{Me}^{3,4}$ )	= 1.46 ppm
	$\delta$ (PH)	= 2.09 ppm
	$\delta$ (POH)	= 8.14 ppm
<b>-Ph:</b>	$\delta$ (arom. H)	= 7.14 / 7.38 ppm (t, $J$ = 7.4 Hz)

### $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

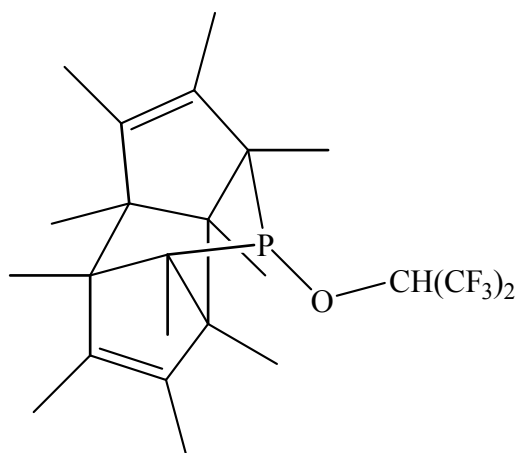
<b>-Cp*:</b>	$\delta$ ( $\text{Me}^1$ )	= 18.6 ppm (d, $^2J_{\text{CP}}$ : 3.8 Hz)
	$\delta$ ( $\text{Me}^{2,5}$ )	= 11.5 ppm (dd, $J_{\text{CP}}$ : 0.76 / 1.14 Hz)
	$\delta$ ( $\text{Me}^{3,4}$ )	= 11.4 ppm (d, $J_{\text{CP}}$ : 0.76 Hz)
	$\delta$ ( $\text{C}^1$ )	= 60.5 ppm
	$\delta$ ( $\text{C}^{2,5}$ )	= 134.0 ppm
	$\delta$ ( $\text{C}^{3,4}$ )	= 136.9 ppm

<b><math>^{11}\text{B-NMR}</math> (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>):</b>	$\delta$	= 0.57 ppm
--	----------	------------

**EI-MS (m/z):** (Charakteristische Peaks, 16 eV, Intensität m/z in %)

$[\text{Cp}^* \text{POHCl}]^+$  353 (22),  $[\text{Cp}^* \text{POH}]^+$  318 (27),  $[\text{Cp}^* \text{POH}]^+$  183 (48),  $[\text{Cp}^* \text{H}]^+$  134 (100).

### 3-Perfluoroisopropoxy-2,6;5,7-dietheno-1,2,4,5,6,7,8,9,10,11-decamethyl-3-phosphabicyclo(2.2.1)heptan (27)



**Summenformel:** C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>OP**Ausbeute:** 93%**Molmasse:** 468.46 g/mol**Schmelzpunkt:** 137°C

Zur Suspension der Lewis-Base LiAl[OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], bestehend aus 0.4 g (2 mmol) Base in 5 ml Toluol, tropft man eine Lösung von 0.67 g (2 mmol) Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>PCl in 3 ml Toluol hinzu. Nachdem die Reaktion abgeschlossen ist wird der entstandene Niederschlag abfiltriert. Die Verbindung kristallisiert bei –30°C in farblosen Rhomben.

<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.04 ppm (sep, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub>: 8.9 Hz)

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.04 ppm (s)

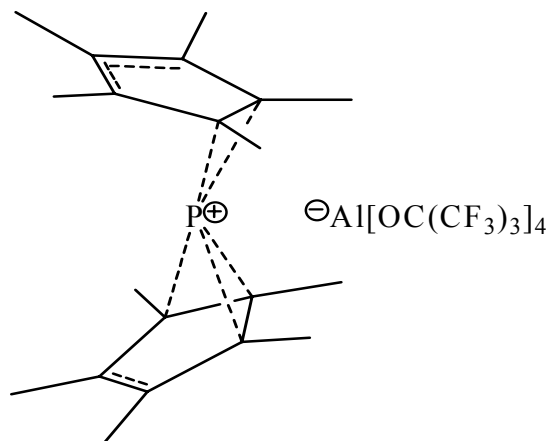
<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ (OCHR <sub>2</sub> )	= 4.26 ppm (d von m, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> : 9.0 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> : 6.0 Hz)
δ (Me)	= 1.58 – 1.53 ppm
δ (Me)	= 1.15 / 0.98 / 0.80 / 0.64 ppm
δ (Me)	= 1.22 / 0.96 ppm (d von d, J: 78 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> : 0.57 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ (OCHR <sub>2</sub> )	= 76.13 ppm (d von m, <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> : 31.7 Hz, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 23.5 Hz)
δ (CF <sub>3</sub> )	= 122.7 (q, J <sub>CF</sub> : 285 Hz)
δ (Me <sup>1</sup> )	= 16.0 ppm (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 4.5 Hz)
δ (Me <sup>2-5</sup> )	= 12.1 – 9.7 ppm
δ (C <sup>1</sup> )	= 61.96 ppm (d, J <sub>CP</sub> = 5.3 Hz)
δ (C <sup>2-5</sup> )	= 137.2 – 127.2 ppm

**Bis(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-tetra(perfluoro-*t*-butyloxy)aluminat (28)**



**Summenformel:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{AlF}_{36}\text{O}_4\text{P}$

**Ausbeute: 98%**

**Molmasse:** 1268.55 g/mol

**Schmelzpunkt:** 108°C

1.33 g (1.365 mmol) des perfluorierten Tetra(*t*-Butyloxy)lithiumaluminates werden in 4 ml Methylenchlorid suspendiert und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Hierzu tropft man eine Lösung von 0.46 g (1.365 mmol)  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  in 4 ml Methylenchlorid. Spontan erfolgt eine Farbänderung von hellem zu dunklem Gelb und Lithiumchlorid fällt aus. Nach 30 Min. ist die Umsetzung vollständig und ohne die Verbindung aufzutauen oder den Niederschlag abzutrennen kristallisieren bei tiefer Temperatur hellgelbe Rhomben aus.

**<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

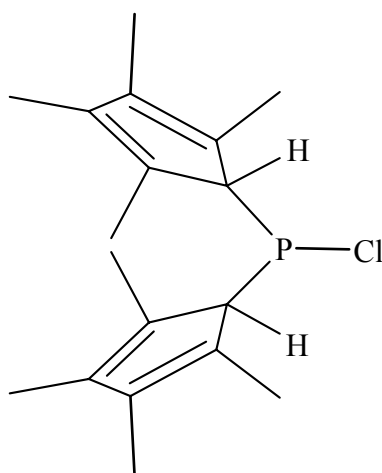
δ = 9.86 ppm (RT)

19.87 ppm (-80°C)

$$^1\text{H-NMR (CD}_2\text{Cl}_2\text{): } \delta (\text{Me}) = 2.12 \text{ ppm (d, } J_{\text{HP}}: 1.3 \text{ Hz)}$$
$$^{13}\text{C-NMR (CD}_2\text{Cl}_2\text{): } \delta (\text{Me}) = 10.12 \text{ ppm}$$
$$\delta (\text{C}_{\text{Ring}}) = 132.11 \text{ ppm (d, } J_{\text{CP}}: 6.7 \text{ Hz)}$$
$$\delta(\text{CF}_3) = 120.57 \text{ ppm (d, } ^1J_{\text{CF}}: 293.21 \text{ Hz)}$$
$$\delta (\text{CCF}_3) = 79.2 \text{ ppm}$$

**Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen zu Bis(Cyclopentadienyl)phosphanen:**

Man suspendiert 9 mmol des entsprechenden  $\text{Cp}^\#-\text{Li}$  in 10 ml *n*-Hexan und tropft bei Raumtemperatur 0.37 ml (4.365 mmol)  $\text{PCl}_3$  unverdünnt zu. Nachdem man die Suspension über Nacht gerührt hat, trennt man entstandenes Lithiumchlorid mittels einer G4-Fritte ab und reinigt die Lösung bei  $-60^\circ\text{C}$  durch Kristallisieren auf.

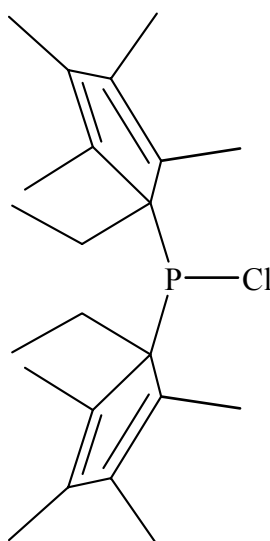
**Chlor-bis(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)phosphan (37)**

**Summenformel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{PCl}$

**Molmasse:** 308.83 g/mol

$^{31}\text{P}-\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 160.0 ppm

### Chlor-bis(1-ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)phosphan (38)

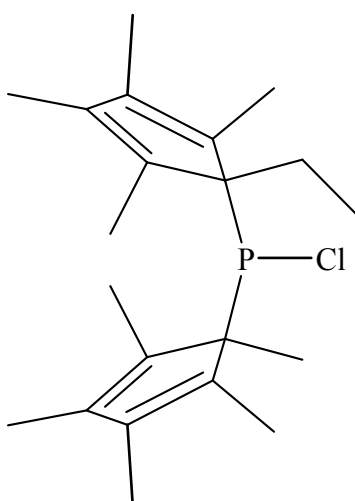


**Summenformel:**  $C_{22}H_{34}PCl$

**Molmasse:** 364.93 g/mol

$^{31}P\text{-}\{H\}\text{-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 167.17$  ppm

### Chlor(1-ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)phosphan (39)



**Summenformel:**  $C_{21}H_{32}PCl$

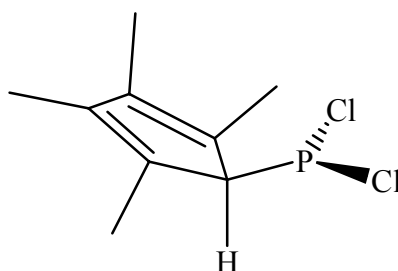
**Molmasse:** 350.85 g/mol



1.015 g (6.5 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Li}$  werden in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 1.54 g (6.5 mmol)  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  bei Raumtemperatur versetzt. Man rührt die Reaktionslösung über Nacht und zur Aufreinigung filtriert man den entstandenen Niederschlag ab.

$^{31}\text{P}\{-\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 166.6 ppm

**Dichlor(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)phosphan (40)**



**Summenformel:**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{PCl}_2$

**Molmasse:** 223.08 g/mol

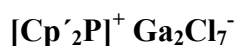
1 g (4.5 mmol)  $\text{Cp}^x\text{Li}$  werden in 10 ml *n*-Hexan suspendiert, auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und 0.39 ml (4.5 mmol)  $\text{PCl}_3$  unverdünnt zugetropft. Die Suspension wird zur Reaktionsvervollständigung über Nacht gerührt und entstandenes Lithiumchlorid wird mittels einer G4-Fritte abgetrennt. Man reinigt die Lösung durch Kristallisation bei  $-60^\circ\text{C}$ .

$^{31}\text{P}\{-\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 142.2 ppm

**Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  und  $\text{Cp}^*\text{Cp}^*\text{PCl}$  mit  $\text{GaCl}_3$ :**

1 g des entsprechenden Chlorphosphans wird in einem Schlenkgefäß vorgelegt und in der Glove-Box mit 2 Äquivalenten Galliumtrichlorid versetzt. Im Festkörper verläuft die Reaktion spontan, die Komponenten reagieren zu einem dunkelroten Wachs ab. Zur Reaktionsvervollständigung erhitzt man die Verbindung noch eine halbe Stunde auf ca.  $80^\circ\text{C}$ .

### Bis(1-ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)phosphenium-heptachlorodigallat (41)



**Summenformel:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{PGa}_2\text{Cl}_7$

**Molmasse:** 717.07g/mol

$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluen):  $\delta = -2.0$  ppm

$^{31}\text{P}$ -NMR (Toluen):  $\delta = -2.0$  ppm (s)

### (1-ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)-chlor- phosphenium-heptachlorodigallat (42)

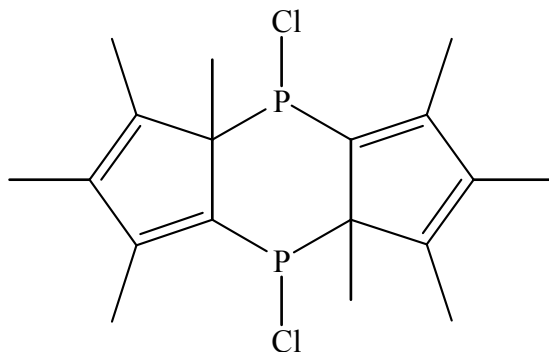


**Summenformel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{PGa}_2\text{Cl}_7$

**Molmasse:** 703.04g/mol

$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluen):  $\delta = -1.6$  ppm

$^{31}\text{P}$ -NMR (Toluen):  $\delta = -1.6$  ppm (s)

**4,8-Dichloro-1,2,3,3a,5,6,7,7a-octamethyl-3a,4,7a,8-tetrahydro-4,8-diphospha-s-indacen**  
**(47)**

**Summenformel:**  $C_{18}H_{24}Cl_2P_2$ 
**Ausbeute:** 37%

**Molmasse:** 373.21 g/mol

**Schmelzpunkt:** 106°C

0.1115 g (0.5 mmol) des  $Cp^xPCl_2$  werden in 10 ml *n*-Hexan gelöst und eine äquimolare Menge frisch dest. Triethylamin (0.0506 g) wird zugetropft. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur entfernt man den entstandenen Niederschlag durch Filtrieren. Aus der eingengten Lösung kristallisiert das Produkt bei Raumtemperatur.

 $^{31}P\text{-}\{H\}\text{-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 73.98$  ppm

 $^1H\text{-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  (Me<sup>1</sup>) = 1.50 ppm (d,  $^3J_{PH}$ : 25 Hz)

 $\delta$  (Me<sup>2</sup>) = 2.13 ppm

 $\delta$  (Me<sup>3</sup>) = 1.61 ppm (p,  $^5J_{HH}$ : 1.0 Hz)

 $\delta$  (Me<sup>4</sup>) = 1.82 ppm

 $^{13}C\text{-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  (Me<sup>1</sup>) = 18.9 ppm (d,  $^2J_{CP}$ : 8.7 Hz)

 $\delta$  (Me<sup>2-4</sup>) = 14.4 ppm ( $J_{CP}$ : 2.6 Hz) / 11.7 ppm / 10.7 ppm  
( $J_{CP}$ : 1.9 Hz)

 $\delta$  (C<sup>1</sup>) = 59.9 ppm (d,  $^1J_{CP}$ : 27.8 Hz)

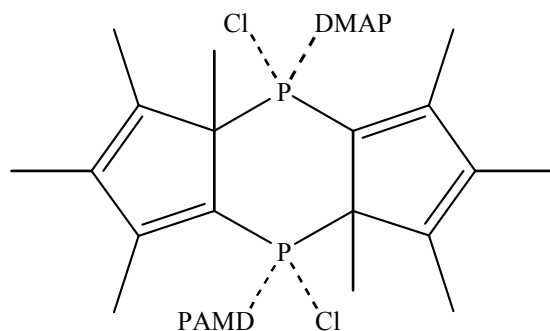
 $\delta$  (C<sup>2-5</sup>) = 129.5 / 128.7 / 128.5 / 125.9 ppm

## 6 Methoden und Experimente

**EI-MS (m/z):** (Charakteristische Peaks, 16 eV, Intensität m/z in %)

$[M]^+$  372 (59),  $[Cp^xPCl]^+$  186 (100).

### 4,8-Dimethylaminopyridino-1,2,3,3a,5,6,7,7a-octamethyl-3a,4,7a,8-tetrahydro-4,8-diphas-s-indacen (48)



**Summenformel:**  $C_{18}H_{24}P_2Cl_2(C_7H_{10}N_2)_2$

**Ausbeute:** 89%

**Molmasse:** 617.58 g/mol

**Schmelzpunkt:** 98°C

Man löst 0.08 g (0.7 mmol) Dimethylaminopyridin in 10 ml Dichlormethan, kühlt auf  $-78^\circ\text{C}$  ab, und tropft 0.13 g (0.35 mmol) des dimeren Phosphafulvens (**47**), gelöst in 10 ml Dichlormethan hinzu. Das Produkt fällt spontan aus und kann abfiltriert werden.

**$^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 76.63 \text{ ppm}$

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta (\text{Me}^1) = 1.02 \text{ ppm (d, } ^3J_{\text{PH}}: 6 \text{ Hz)}$

$\delta (\text{Me}^2) = 2.10 \text{ ppm}$

$\delta (\text{Me}^{3,4}) = 1.41 / 1.33 \text{ ppm}$

$\delta (\text{H}_{\text{arom.}}) = 8.42 / 6.09 \text{ ppm}$

$\delta (\text{CH}_3) = 2.22 \text{ ppm}$

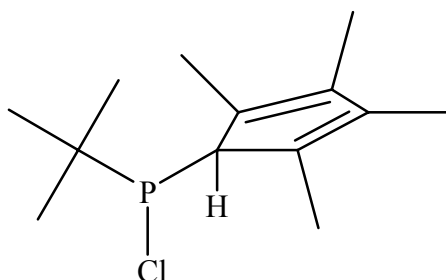
**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta (\text{Me}^1) = 19.3 \text{ ppm (d, } ^2J_{\text{CP}}: 4.2 \text{ Hz)}$

$\delta (\text{Me}^{2,4}) = 14.4 / 12.0 / 10.7 \text{ ppm}$

$\delta (\text{C}^1) = 53.5 \text{ ppm}$

$\delta$ (C <sup>2-5</sup> )	= 128.5 / 128.2 / 127.8 / 125.5 ppm
$\delta$ (C <sub>arom.</sub> )	= 150.6 / 106.4 / 126.8 ppm
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	= 38.5 ppm

### Chlor(*t*-Butyl)-(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)phosphan (49)



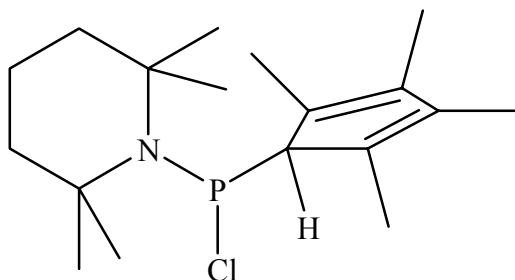
**Summenformel:** C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>PCl

**Molmasse:** 243.74 g/mol

Man suspendiert 0.67 g (5.2 mmol) Cp<sup>x</sup>Li in 30 ml *n*-Hexan und tropft anschließend 0.83 g *t*BuPCl<sub>2</sub> (5.2 mmol) unverdünnt hinzu. Zur Reaktionsvervollständigung rührt man über Nacht und arbeitet danach die intensiv gelb gefärbte Suspension durch Filtrieren des entstandenen Niederschlags auf.

<sup>31</sup>P-{H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 137.3 ppm

### Chlor(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)-(tetramethylpiperidino)phosphan (50)



**Summenformel:** C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>NPCl

**Molmasse:** 327.87 g/mol

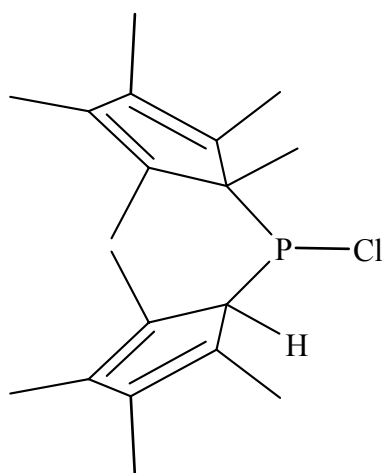
## 6 Methoden und Experimente

---

0.64 g (5 mmol)  $\text{Cp}^x\text{Li}$  werden in 30 ml *n*-Hexan suspendiert. Danach löst man 1.01 g (5 mmol)  $\text{TmpPCl}_2$  in 10 ml *n*-Hexan und tropft diese zur Suspension des Lithiumsalzes hinzu. Nachdem man über Nacht gerührt hat, entfernt man das entstandene Lithiumchlorid durch Filtrieren.

$^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 119.79 ppm

**Chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)-(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)phosphan (51)**

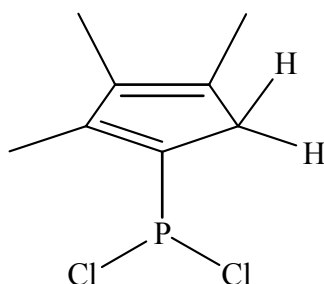


**Summenformel:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{PCl}$

**Molmasse:** 322.85 g/mol

0.28 g (2 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Li}$  werden in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Danach tropft man 0.44 g (2 mmol)  $\text{Cp}^x\text{PCl}_2$ , gelöst in 10 ml *n*-Hexan, zu. Zur Reaktionsvervollständigung wird über Nacht gerührt und zur Aufarbeitung der entstandene Niederschlag abfiltriert.

$^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 150.4 ppm

**Dichlor-1,2,3-Trimethylcyclopenta-1,3-dienylphosphan (61)****Summenformel:**  $C_8H_{11}PCl_2$ **Molmasse:** 209.05g/mol

Zur Darstellung des Liganden werden in drei Stufen zuerst das **3-Isobutoxy-2-methylcyclopent-2-enon** und daraus das **2,3-Dimethylcyclopent-2-enon**<sup>[131]</sup>, und als dritte Stufe das **1,2,3-Trimethylcyclopenta-1,3-dien**<sup>[132]</sup> erzeugt. Da der Ligand zur Dimerisation neigt, wird er direkt mit *n*-BuLi zum Lithiumsalz umgesetzt.

0.34g (3 mmol) des Trimethylcyclopentadienyl-Lithiumsalzes werden in *n*-Hexan suspendiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  0.42 g (3mmol)  $PCl_3$  zugetropft. Die gelbliche Farbe der Suspension ändert sich dabei zu dunkelgrün. Nach dem Auftauen wird die Verbindung aufgearbeitet, das entstandene Lithiumchlorid abgetrennt.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 153.84 \text{ ppm}$

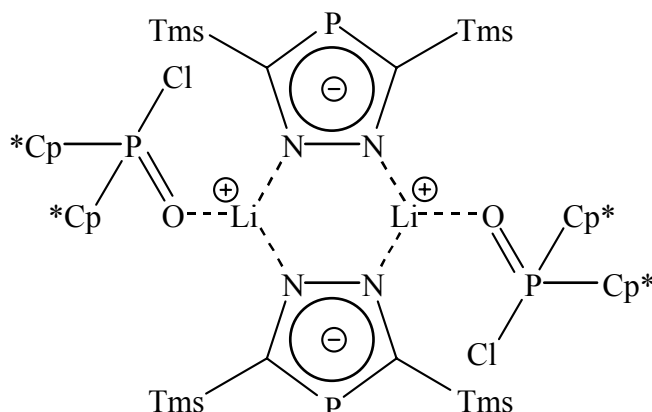
**$^1\text{H}$ -NMR** ( $C_6D_6$ ):

$\delta (\text{H})$	$= 3.16 \text{ ppm (t, } ^3J_{\text{HP}}: 2.0 \text{ Hz)}$
$\delta (\text{CH}_3)$	$= 1.67 \text{ ppm (t, } J_{\text{HP}}: 2.2 \text{ Hz)}$
$\delta (\text{CH}_3)$	$= 1.54 \text{ ppm (s)}$
$\delta (\text{CH}_3)$	$= 1.31 \text{ ppm (t, } J_{\text{HP}}: 1.0 \text{ Hz)}$

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $C_6D_6$ ):

$\delta (\text{Me})$	$= 8.66 \text{ ppm (d, } J_{\text{CP}} 1.6 \text{ Hz)}, 12.10 \text{ ppm (d, } J_{\text{CP}} 21.6 \text{ Hz)}, 12.30 \text{ ppm}$
$\delta (\text{CH}_2)$	$= 42.83 \text{ ppm (d, } ^3J_{\text{CP}}: 2.6 \text{ Hz)}$
$\delta (\text{C}_{\text{Ring}})$	$= 134.15 \text{ ppm (d, } ^1J_{\text{CP}}: 53.3 \text{ Hz)}, 135.28 \text{ ppm (d, } ^1J_{\text{CP}}: 5.8 \text{ Hz)}, 145.96 \text{ ppm (d, } ^1J_{\text{CP}}: 3.2 \text{ Hz)}, 159.51 \text{ ppm (d, } ^1J_{\text{CP}}: 45.9 \text{ Hz)}$

### Bis(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)oxychlor-bis-( $\mu_2$ -1,2,4-diazaphospholido-3,5-trimethylsilyl)-lithium (68)



**Summenformel:**  $C_{56}H_{96}Cl_2Li_2N_4O_2P_4$

**Ausbeute:** 76%

**Molmasse:** 1066.09 g/mol

**Schmelzpunkt:** 131°C

0.59 ml (1.19 mmol) des Diazomethans werden mit 10 ml *n*-Hexan verdünnt und mit 0.76 ml (1.19 mmol + 2 %) Butyllithium versetzt. Zu dem so dargestellten Lithiumsalz gibt man 0.4 g (1.19 mmol)  $Cp^*_2PCl$ , welches in 10 ml *n*-Hexan gelöst ist. Erhitzen unter Rückfluß für eine halbe Stunde führt zur Umsetzung.

Nach ca. einer Woche kristallisiert die Verbindung bei Raumtemperatur in gelben Rhomben.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(P_{Cp^*}) = 70.8$  ppm  
 $\delta(P_{Phosphol}) = 150.6$  ppm

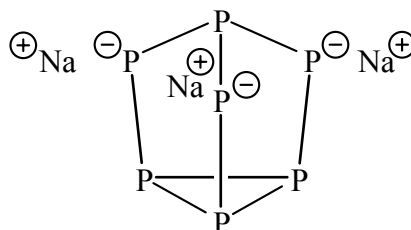
$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(Me^1) = 1.13$  ppm  
 $\delta(Me^{2,5}) = 2.01 / 1.64$  ppm  
 $\delta(Me^{3,4}) = 1.44 / 1.38$  ppm  
 $\delta(Tms) = 0.13$  ppm

$^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):

- $Cp^*$ :  $\delta(Me^1) = 21.56$  ppm (d,  $^2J_{CP}$ : 1.5 Hz)  
 $\delta(Me^{2,5}) = 12.2 - 11.2$  ppm  
 $\delta(C^1) = 65.11$  ppm (d,  $^1J_{CP}$ : 53.0 Hz)



$$\begin{aligned}\delta(\text{C}^{2-5}) &= 136.15 / 127.92 / 127.15 / 126.93 \text{ ppm} \\ \delta(\text{Tms}) &= -1.39 \text{ ppm} \\ \delta(\text{Ring}) &= 185.88 \text{ ppm } (^1J_{\text{CP}} = 72.7 \text{ Hz})\end{aligned}$$

**Trinatrium-heptaphosphid (72)****Summenformel:**  $\text{Na}_3\text{P}_7$ **Ausbeute:** 97%**Molmasse:** 285.81 g/mol**Schmelzpunkt:**

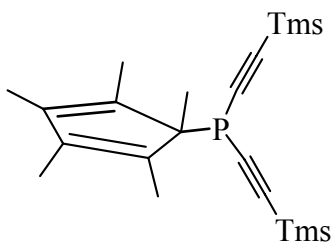
Zu einer Suspension von 0.5 g (9 mmol)  $\text{NaPH}_2$  in 10 ml DME gibt man 1.0 g (3 mmol)  $\text{Cp}^*\text{}_2\text{PCl}$ , ebenfalls gelöst in 10 ml Dimethoxyethan. Die Suspension färbt sich bei der Zugabe sofort orange. Nach Abtrennen des Niederschlags zeigen Lösungsversuche, dass die Verbindung nur in DME löslich ist.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (DME):  $\delta = -118.65 \text{ ppm}$

$^{31}\text{P}$ -NMR (DME):  $\delta = -118.65 \text{ ppm}$

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (DME,  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -34.29 \text{ ppm}, -101.67 \text{ ppm}, -165.55 \text{ ppm}$

### 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-bis(trimethylsilylacetylen)phosphan (80)



**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>PSi<sub>2</sub>

**Ausbeute:** 87%

**Molmasse:** 360.62 g/mol

**Schmelzpunkt:** 67°C

0.22 g (2.15 mmol) des Trimethylsilylacetylens werden in 15 ml THF suspendiert, auf –78°C abgekühlt, mit 1.25 ml (2 mmol) Butyllithium versetzt und ca. 1 h unter Beibehaltung der Temperatur nachgerührt. Anschließend tropft man 0.24 g (1 mmol) Cp\*PCl<sub>2</sub> gelöst in 20 ml THF zu. Nach 30 Min. taut man die Lösung auf und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 10 ml Pentan aufgenommen und man filtriert den Niederschlag ab.

**<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**      δ = - 44.71 ppm

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**

δ (Me <sup>1</sup> )	= 1.61 ppm (d, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> : 13.8 Hz)
δ (Me <sup>2,5</sup> )	= 2.20 ppm (d, <sup>5</sup> J <sub>HH</sub> : 0.7 Hz)
δ (Me <sup>3,4</sup> )	= 1.92 ppm (dd, <sup>5</sup> J <sub>PH</sub> : 3.8 Hz d, <sup>5</sup> J <sub>HH</sub> : 0.7 Hz)
δ (Tms)	= 0.18 ppm

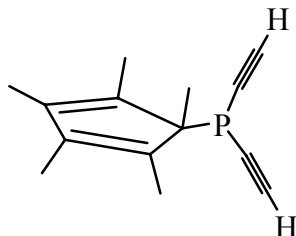
**<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**

δ (Me <sup>1</sup> )	= 16.1 ppm (d, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> : 18.3 Hz)
δ (Me <sup>2,5</sup> )	= 11.8 ppm (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 5.7 Hz)
δ (Me <sup>3,4</sup> )	= 11.5 ppm (d, <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> : 1.1 Hz)
δ (C <sup>1</sup> )	= 58.1 ppm (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> : 15.2 Hz)
δ (C <sup>2-5</sup> )	= 137.2 ppm (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 4.9 Hz) / 138.7 ppm (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 5.8 Hz)
δ (Tms)	= -0.09 ppm (d, <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> : 0.7 Hz)
δ (PCC)	= 115.1 ppm (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 4.4 Hz)
δ (PCC)	= 101.4 ppm

**EI-MS (m/z):** (Charakteristische Peaks, 40 eV, Intensität m/z in %)

$[M]^+$  360 (2),  $[M-3\text{ CH}_3]^+$  315 (8),  $[\text{Cp}^*\text{PCC}]^+$  190 (1.6),  $[\text{Cp}^*]^+$  134 (100).

**Bis(acetylen)(,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)phosphan (82)**



**Summenformel:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{P}$

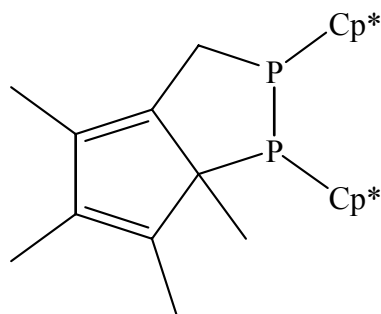
**Molmasse:** 214.24 g/mol

1 g (20.84 mmol) des Natriumacetylenes werden in 40 ml THF suspendiert und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann tropft man 0.24 g (1 mmol)  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ , gelöst in 20 ml THF, hinzu. Der Ansatz wird unter Rühren im Kältebad aufgetaut und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man nimmt den Rückstand in *n*-Hexan auf und befreit die Lösung vom anfallenden Salz.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -42.42$  ppm

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (CCH) = 3.56 ppm (d,  $^3J_{\text{PH}}$ : 2.5 Hz)

### Bicyclo[3.3.0]-1,2-pentamethylcyclopentadienyl-3,4,5,6-tetramethyl-1,2 $\lambda^3$ -diphosphaocta-4,6-dien (86)



**Summenformel:** C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>P<sub>2</sub>

**Ausbeute:** 42%

**Molmasse:** 466.63 g/mol

**Schmelzpunkt:** 75°C

3.5 g (10.39 mmol) Cp\*<sub>2</sub>PCl werden in 10 ml THF gelöst. Dazu gibt man sowohl 0,51 g (10.39 mmol) Lithiumazid wie auch 0.19 g (0.7 mmol) Benzo-15-Krone-5. Der Ansatz wird mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach entfernt man das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in *n*-Hexan auf und filtriert den salzartigen Niederschlag ab. Man erhält bei Raumtemperatur farblose Blättchen als Kristalle.

**<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (THF):**  $\delta$  = 93.44 u. 12.26 ppm (d, J<sub>PP</sub>: 284.8 Hz)

(Isomer:  $\delta$  = 89.05 u. 3.55 ppm (d, J<sub>PP</sub>: 295.0 Hz))

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  (Me<sup>1</sup>) = 1.18 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub>: 14.5 Hz)

$\delta$  (Me<sup>2,5</sup>) = 1.89 / 1.87 Hz

$\delta$  (Me<sup>3,4</sup>) = 1.80 ( <sup>5</sup>J<sub>HH</sub>: 1.1 Hz) / 1.78 ( <sup>5</sup>J<sub>HH</sub>: 1.1 Hz)

$\delta$  (CH<sub>2</sub>) = 0.89 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub>: 3.3 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**

**-Cp\* und Cp\*<sub>brück</sub>:**  $\delta$  (Me<sup>1</sup>) = 23.01 ppm

$\delta$  (Me<sup>2-5</sup>) = 14.27 - 11.09 ppm

$\delta$  (C<sup>1</sup>) = 64.37 ppm

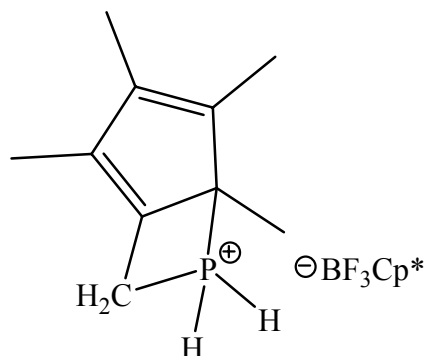
$\delta$  (C<sup>2-5</sup>) = 143.37 - 131.12 ppm

$\delta$  (CH<sub>2</sub>) = 64.37 ppm

**EI-MS (m/z):** (Charakteristische Peaks, 16 eV, Intensität m/z in %)

$[M]^+$  466 (11),  $[M - Cp^*]^+$  332 (37),  $[M - 2 Cp^*]^+$  197 (100),  $[Cp^*]^+$  135 (75).

**1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-phosphonium-(trifluoro)-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)-borat (91)**



**Summenformel:**  $C_{20}H_{31}PBF_3$

**Ausbeute:** 91%

**Molmasse:** 389.01 g/mol

**Schmelzpunkt:** 98°C

0.26 g (0.85 mmol)  $Cp^*_2PH$  werden in 2 ml Toluol gelöst und auf  $-78^\circ C$  abgekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von 0.165 ml (0.85 mmol)  $BF_3$ -Etherat (bei 47%  $BF_3$  in  $Et_2O$ ). Zur Reaktionsvervollständigung lässt man noch eine halbe Stunde bei tiefer Temperatur rühren und taut dann langsam auf. Danach filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -8.11$  ppm

$^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -8.11$  ppm (t von t,  $^1J_{PH}$ : 477.47 Hz,  $^2J_{PH}$ : 20.9 Hz)

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):

$\delta$  ( $Me^1$ ) = 1.08 ppm (d,  $^3J_{HP}$ : 22.6 Hz)

$\delta$  ( $Me^2$ ) = 1.51 ppm

$\delta$  ( $Me^{3,4}$ ) = 1.40 ppm (d,  $^5J_{HP}$ : 4.1 Hz)

$\delta$  ( $CH_2$ ) = 2.09 ppm

## 6 Methoden und Experimente

---

$$\delta (\text{PH}) = 5.84 \text{ ppm (d, } J_{\text{PH}}: 477 \text{ Hz)}$$

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

**$-\text{Cp}^*_{(\text{brück.})}$ :**

$$\begin{aligned}\delta (\text{Me}^1) &= 17.5 \text{ ppm (d, } ^2J_{\text{CP}}: 1.6 \text{ Hz)} \\ \delta (\text{Me}^{2-5}) &= 13.1 / 11.3 \text{ (d, } ^5J_{\text{CP}}: 1.3 \text{ Hz)} / 10.3 \text{ (d, } ^5J_{\text{CP}}: 1.6 \text{ Hz)} \text{ ppm} \\ \delta (\text{C}^1) &= 69.7 \text{ ppm (d, } ^1J_{\text{CP}}: 37.5 \text{ Hz)} \\ \delta (\text{C}^{2-5}) &= 142.5 \text{ (d, } ^2J_{\text{CP}}: 7.7 \text{ Hz)} / 138.1 / 132.7 \text{ (d, } ^2J_{\text{CP}}: 3.2 \text{ Hz)} \\ \delta (\text{CH}_2) &= 53.73 \text{ ppm (d, } ^1J_{\text{CP}}: 28.1 \text{ Hz)}\end{aligned}$$

**$-\text{Cp}^*_{(\text{Anion})}$ :** nicht detektierbar

**EI-MS (m/z):** (Charakteristische Peaks, 16 eV, Intensität m/z in %)

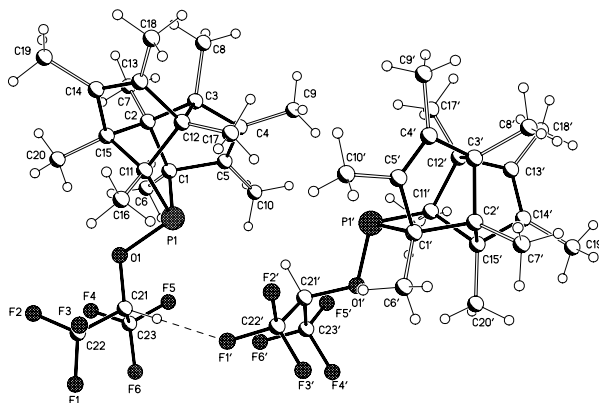
$$[\text{Cp}^* \text{PH}]^+ 167 (78).$$

## 7 Kristallographischer Anhang

### 3-Perfluoroisopropoxy-2,6;5,7-dietheno-1,2,4,5,6,7,8,9,10,11-decamethyl-3-phospha-bicyclo(2.2.1)heptan (27)

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for 27.

Identification code	nk289	
Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> F <sub>6</sub> O P	
Formula weight	468.45	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)	
Unit cell dimensions	a = 11.5580(3) Å	alpha = 76.411(2) deg.
	b = 13.5174(4) Å	beta = 79.027(2) deg.
	c = 15.5227(5) Å	gamma = 77.436(2) deg.
Volume	2275.92(12) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.367 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.182 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	984	
Crystal size	0.40 x 0.15 x 0.10 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
Theta range for data collection	2.86 to 25.00 deg.	
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected / unique	11315 / 7919 [R(int) = 0.0353]	
Completeness to theta = 25.00	98.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7919 / 0 / 567	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.933	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0468, wR2 = 0.0998	
R indices (all data)	R1 = 0.0888, wR2 = 0.1122	
Largest diff. peak and hole	0.397 and -0.290 e.Å <sup>-3</sup>	



**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 27.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

---

	x	y	z	U(eq)
--	---	---	---	-------

---

P(1)	6791(1)	5788(1)	2280(1)	25(1)
C(1)	6611(2)	5284(2)	1295(2)	24(1)
C(2)	5896(2)	4378(2)	1708(2)	22(1)
C(3)	4599(2)	4991(2)	1977(2)	23(1)
C(4)	4581(2)	6062(2)	1377(2)	23(1)
C(5)	5660(2)	6191(2)	945(2)	26(1)
C(6)	7729(2)	5075(2)	616(2)	32(1)
C(7)	5963(3)	3662(2)	1072(2)	31(1)
C(8)	3558(2)	4544(2)	1833(2)	27(1)
C(9)	3425(2)	6822(2)	1278(2)	32(1)
C(10)	6012(3)	7125(2)	302(2)	36(1)
C(11)	6004(2)	4796(2)	3056(2)	23(1)
C(12)	4626(2)	4947(2)	3010(2)	23(1)
C(13)	4411(2)	3854(2)	3471(2)	25(1)
C(14)	5380(2)	3197(2)	3217(2)	25(1)
C(15)	6309(2)	3811(2)	2637(2)	22(1)
C(16)	6276(2)	4667(2)	4011(2)	29(1)
C(17)	3820(2)	5827(2)	3408(2)	29(1)
C(18)	3259(3)	3647(2)	4036(2)	35(1)
C(19)	5583(3)	2033(2)	3427(2)	35(1)
C(20)	7579(2)	3196(2)	2581(2)	28(1)
O(1)	8215(2)	5242(1)	2481(1)	28(1)
C(21)	8972(2)	5868(2)	2591(2)	33(1)
C(22)	9658(3)	5275(2)	3350(2)	43(1)
F(1)	10519(2)	5744(1)	3437(1)	64(1)
F(2)	10172(2)	4327(1)	3252(1)	60(1)
F(3)	8924(2)	5193(2)	4127(1)	65(1)
C(23)	9766(3)	6171(2)	1718(2)	43(1)
F(4)	10455(2)	5360(1)	1416(1)	56(1)
F(5)	9104(2)	6690(1)	1078(1)	55(1)
F(6)	10488(2)	6789(1)	1779(1)	64(1)

P(1')	3317(1)	9060(1)	2781(1)	24(1)
C(1')	2356(2)	9627(2)	3726(2)	23(1)
C(2')	1465(2)	10570(2)	3256(2)	24(1)
C(3')	598(2)	9997(2)	2962(2)	23(1)
C(4')	712(2)	8941(2)	3600(2)	24(1)
C(5')	1613(2)	8788(2)	4070(2)	25(1)
C(6')	3001(2)	9837(2)	4422(2)	32(1)
C(7')	845(2)	11321(2)	3868(2)	30(1)
C(8')	-722(2)	10508(2)	3052(2)	31(1)
C(9')	-171(3)	8249(2)	3698(2)	37(1)
C(10')	2026(3)	7850(2)	4756(2)	33(1)
C(11')	2533(2)	10084(2)	1950(2)	23(1)
C(12')	1200(2)	9978(2)	1952(2)	24(1)
C(13')	745(2)	11078(2)	1447(2)	28(1)
C(14')	1243(2)	11723(2)	1717(2)	27(1)
C(15')	2146(2)	11078(2)	2342(2)	24(1)
C(16')	3289(2)	10169(2)	1021(2)	30(1)
C(17')	1020(2)	9106(2)	1567(2)	32(1)
C(18')	-183(3)	11313(2)	835(2)	42(1)
C(19')	991(3)	12887(2)	1510(2)	36(1)
C(20')	3102(2)	11657(2)	2413(2)	30(1)
O(1')	4626(2)	9500(1)	2647(1)	28(1)
C(21')	5704(2)	8774(2)	2620(2)	30(1)
C(22')	6077(3)	8453(2)	3550(2)	38(1)
F(1')	7138(1)	7805(1)	3551(1)	52(1)
F(2')	5285(2)	7935(1)	4118(1)	54(1)
F(3')	6162(2)	9236(1)	3887(1)	56(1)
C(23')	6607(3)	9268(2)	1916(2)	39(1)
F(4')	6803(2)	10134(1)	2073(1)	56(1)
F(5')	6254(2)	9496(2)	1118(1)	57(1)
F(6')	7677(2)	8634(1)	1841(1)	59(1)



**Table 3.** Bond lengths [Å] and angles [deg] for 27.

P(1)-O(1)	1.7055(17)	C(1')-C(5')	1.507(3)
P(1)-C(11)	1.853(3)	C(1')-C(6')	1.532(3)
P(1)-C(1)	1.875(2)	C(1')-C(2')	1.579(3)
C(1)-C(6)	1.525(4)	C(2')-C(7')	1.524(3)
C(1)-C(5)	1.529(3)	C(2')-C(15')	1.567(3)
C(1)-C(2)	1.570(4)	C(2')-C(3')	1.577(3)
C(2)-C(7)	1.519(3)	C(3')-C(8')	1.527(3)
C(2)-C(15)	1.574(3)	C(3')-C(4')	1.530(3)
C(2)-C(3)	1.578(3)	C(3')-C(12')	1.593(3)
C(3)-C(4)	1.525(3)	C(4')-C(5')	1.335(3)
C(3)-C(8)	1.532(3)	C(4')-C(9')	1.493(4)
C(3)-C(12)	1.596(3)	C(5')-C(10')	1.505(3)
C(4)-C(5)	1.325(3)	C(11')-C(16')	1.531(3)
C(4)-C(9)	1.507(3)	C(11')-C(15')	1.549(3)
C(5)-C(10)	1.493(3)	C(11')-C(12')	1.577(4)
C(11)-C(16)	1.536(3)	C(12')-C(17')	1.508(3)
C(11)-C(15)	1.561(3)	C(12')-C(13')	1.541(3)
C(11)-C(12)	1.575(3)	C(13')-C(14')	1.321(3)
C(12)-C(17)	1.519(3)	C(13')-C(18')	1.501(3)
C(12)-C(13)	1.533(3)	C(14')-C(19')	1.504(3)
C(13)-C(14)	1.328(3)	C(14')-C(15')	1.543(3)
C(13)-C(18)	1.491(4)	C(15')-C(20')	1.519(3)
C(14)-C(19)	1.504(3)	O(1')-C(21')	1.409(3)
C(14)-C(15)	1.524(4)	C(21')-C(23')	1.501(4)
C(15)-C(20)	1.520(3)	C(21')-C(22')	1.522(4)
O(1)-C(21)	1.399(3)	C(22')-F(3')	1.315(3)
C(21)-C(23)	1.509(4)	C(22')-F(2')	1.337(3)
C(21)-C(22)	1.515(4)	C(22')-F(1')	1.343(3)
C(22)-F(2)	1.320(3)	C(23')-F(4')	1.324(3)
C(22)-F(3)	1.333(3)	C(23')-F(5')	1.325(3)
C(22)-F(1)	1.333(3)	C(23')-F(6')	1.345(3)
C(23)-F(4)	1.332(3)	O(1)-P(1)-C(11)	98.16(10)
C(23)-F(6)	1.333(3)	O(1)-P(1)-C(1)	104.51(10)
C(23)-F(5)	1.338(3)	C(11)-P(1)-C(1)	90.61(11)
P(1')-O(1')	1.7028(18)	C(6)-C(1)-C(5)	114.4(2)
P(1')-C(11')	1.861(2)	C(6)-C(1)-C(2)	117.5(2)
P(1')-C(1')	1.873(3)	C(5)-C(1)-C(2)	103.9(2)

C(6)-C(1)-P(1)	116.92(18)
C(5)-C(1)-P(1)	96.45(16)
C(2)-C(1)-P(1)	104.90(16)
C(7)-C(2)-C(1)	113.4(2)
C(7)-C(2)-C(15)	114.1(2)
C(1)-C(2)-C(15)	108.38(18)
C(7)-C(2)-C(3)	114.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)	101.62(19)
C(15)-C(2)-C(3)	103.50(19)
C(4)-C(3)-C(8)	108.68(19)
C(4)-C(3)-C(2)	104.2(2)
C(8)-C(3)-C(2)	115.8(2)
C(4)-C(3)-C(12)	114.93(19)
C(8)-C(3)-C(12)	112.6(2)
C(2)-C(3)-C(12)	100.29(17)
C(5)-C(4)-C(9)	126.6(2)
C(5)-C(4)-C(3)	112.1(2)
C(9)-C(4)-C(3)	121.2(2)
C(4)-C(5)-C(10)	128.3(2)
C(4)-C(5)-C(1)	110.4(2)
C(10)-C(5)-C(1)	120.7(2)
C(16)-C(11)-C(15)	117.4(2)
C(16)-C(11)-C(12)	113.1(2)
C(15)-C(11)-C(12)	92.90(18)
C(16)-C(11)-P(1)	110.01(17)
C(15)-C(11)-P(1)	107.37(16)
C(12)-C(11)-P(1)	115.19(16)
C(17)-C(12)-C(13)	116.0(2)
C(17)-C(12)-C(11)	116.4(2)
C(13)-C(12)-C(11)	99.31(19)
C(17)-C(12)-C(3)	116.12(19)
C(13)-C(12)-C(3)	103.81(19)
C(11)-C(12)-C(3)	102.95(19)
C(14)-C(13)-C(18)	129.9(2)
C(14)-C(13)-C(12)	107.1(2)
C(18)-C(13)-C(12)	122.9(2)
C(13)-C(14)-C(19)	128.1(3)
C(13)-C(14)-C(15)	108.8(2)
C(19)-C(14)-C(15)	123.0(2)
C(20)-C(15)-C(14)	113.5(2)

C(20)-C(15)-C(11)	119.3(2)
C(14)-C(15)-C(11)	100.3(2)
C(20)-C(15)-C(2)	115.0(2)
C(14)-C(15)-C(2)	111.02(19)
C(11)-C(15)-C(2)	95.69(18)
C(21)-O(1)-P(1)	119.29(16)
O(1)-C(21)-C(23)	109.9(2)
O(1)-C(21)-C(22)	107.4(2)
C(23)-C(21)-C(22)	113.7(2)
F(2)-C(22)-F(3)	107.2(3)
F(2)-C(22)-F(1)	107.0(2)
F(3)-C(22)-F(1)	106.7(2)
F(2)-C(22)-C(21)	112.9(2)
F(3)-C(22)-C(21)	110.3(2)
F(1)-C(22)-C(21)	112.4(3)
F(4)-C(23)-F(6)	107.3(2)
F(4)-C(23)-F(5)	106.7(2)
F(6)-C(23)-F(5)	106.6(2)
F(4)-C(23)-C(21)	113.0(2)
F(6)-C(23)-C(21)	112.4(3)
F(5)-C(23)-C(21)	110.5(2)
O(1')-P(1')-C(11')	99.52(10)
O(1')-P(1')-C(1')	104.30(10)
C(11')-P(1')-C(1')	90.76(11)
C(5')-C(1')-C(6')	115.0(2)
C(5')-C(1')-C(2')	103.74(19)
C(6')-C(1')-C(2')	116.8(2)
C(5')-C(1')-P(1')	97.19(16)
C(6')-C(1')-P(1')	116.97(18)
C(2')-C(1')-P(1')	104.62(15)
C(7')-C(2')-C(15')	114.6(2)
C(7')-C(2')-C(3')	114.6(2)
C(15')-C(2')-C(3')	103.30(18)
C(7')-C(2')-C(1')	112.93(19)
C(15')-C(2')-C(1')	108.6(2)
C(3')-C(2')-C(1')	101.54(19)
C(8')-C(3')-C(4')	108.1(2)
C(8')-C(3')-C(2')	115.7(2)
C(4')-C(3')-C(2')	103.96(18)
C(8')-C(3')-C(12')	113.40(19)

C(4')-C(3')-C(12')	115.0(2)
C(2')-C(3')-C(12')	100.4(2)
C(5')-C(4')-C(9')	127.2(2)
C(5')-C(4')-C(3')	111.4(2)
C(9')-C(4')-C(3')	121.2(2)
C(4')-C(5')-C(10')	127.9(2)
C(4')-C(5')-C(1')	111.0(2)
C(10')-C(5')-C(1')	120.4(2)
C(16')-C(11')-C(15')	117.2(2)
C(16')-C(11')-C(12')	113.5(2)
C(15')-C(11')-C(12')	93.18(19)
C(16')-C(11')-P(1')	110.55(17)
C(15')-C(11')-P(1')	107.70(15)
C(12')-C(11')-P(1')	113.69(17)
C(17')-C(12')-C(13')	115.7(2)
C(17')-C(12')-C(11')	117.1(2)
C(13')-C(12')-C(11')	98.74(19)
C(17')-C(12')-C(3')	116.4(2)
C(13')-C(12')-C(3')	103.22(19)
C(11')-C(12')-C(3')	103.20(18)
C(14')-C(13')-C(18')	129.3(2)
C(14')-C(13')-C(12')	107.4(2)
C(18')-C(13')-C(12')	123.1(2)
C(13')-C(14')-C(19')	128.6(2)

C(13')-C(14')-C(15')	108.3(2)
C(19')-C(14')-C(15')	123.1(2)
C(20')-C(15')-C(14')	113.3(2)
C(20')-C(15')-C(11')	118.9(2)
C(14')-C(15')-C(11')	100.52(18)
C(20')-C(15')-C(2')	115.5(2)
C(14')-C(15')-C(2')	110.3(2)
C(11')-C(15')-C(2')	96.29(19)
C(21')-O(1')-P(1')	118.14(16)
O(1')-C(21')-C(23')	107.3(2)
O(1')-C(21')-C(22')	109.2(2)
C(23')-C(21')-C(22')	113.7(2)
F(3')-C(22')-F(2')	107.8(2)
F(3')-C(22')-F(1')	107.4(2)
F(2')-C(22')-F(1')	106.0(2)
F(3')-C(22')-C(21')	113.7(2)
F(2')-C(22')-C(21')	110.1(2)
F(1')-C(22')-C(21')	111.6(2)
F(4')-C(23')-F(5')	107.2(2)
F(4')-C(23')-F(6')	106.6(2)
F(5')-C(23')-F(6')	106.5(2)
F(4')-C(23')-C(21')	113.4(2)
F(5')-C(23')-C(21')	110.9(2)
F(6')-C(23')-C(21')	111.8(2)

**Table 4.** Torsion angles [deg] for 27.

O(1)-P(1)-C(1)-C(6)	-32.1(2)
C(11)-P(1)-C(1)-C(6)	-130.70(19)
O(1)-P(1)-C(1)-C(5)	-153.68(15)
C(11)-P(1)-C(1)-C(5)	107.73(17)
O(1)-P(1)-C(1)-C(2)	100.09(16)
C(11)-P(1)-C(1)-C(2)	1.50(17)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-31.2(3)
C(5)-C(1)-C(2)-C(7)	96.2(2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(7)	-163.09(16)
C(6)-C(1)-C(2)-C(15)	96.5(2)

C(5)-C(1)-C(2)-C(15)	-136.0(2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(15)	-35.3(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-154.86(19)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	-27.4(2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	73.29(17)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-99.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	22.8(2)
C(15)-C(2)-C(3)-C(4)	135.16(18)
C(7)-C(2)-C(3)-C(8)	19.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	142.1(2)

## 7 Kristallographischer Anhang

C(15)-C(2)-C(3)-C(8)	-105.5(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(12)	140.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(12)	-96.40(19)
C(15)-C(2)-C(3)-C(12)	16.0(2)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-133.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-9.8(3)
C(12)-C(3)-C(4)-C(5)	99.0(3)
C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	42.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	166.9(2)
C(12)-C(3)-C(4)-C(9)	-84.4(3)
C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	3.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-179.8(2)
C(9)-C(4)-C(5)-C(1)	174.9(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	-8.7(3)
C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	153.0(2)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	23.6(3)
P(1)-C(1)-C(5)-C(4)	-83.5(2)
C(6)-C(1)-C(5)-C(10)	-35.1(3)
C(2)-C(1)-C(5)-C(10)	-164.6(2)
P(1)-C(1)-C(5)-C(10)	88.3(2)
O(1)-P(1)-C(11)-C(16)	56.75(18)
C(1)-P(1)-C(11)-C(16)	161.50(18)
O(1)-P(1)-C(11)-C(15)	-72.12(15)
C(1)-P(1)-C(11)-C(15)	32.64(16)
O(1)-P(1)-C(11)-C(12)	-174.00(16)
C(1)-P(1)-C(11)-C(12)	-69.24(18)
C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	55.1(3)
C(15)-C(11)-C(12)-C(17)	176.6(2)
P(1)-C(11)-C(12)-C(17)	-72.7(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-70.1(2)
C(15)-C(11)-C(12)-C(13)	51.4(2)
P(1)-C(11)-C(12)-C(13)	162.14(16)
C(16)-C(11)-C(12)-C(3)	-176.76(19)
C(15)-C(11)-C(12)-C(3)	-55.2(2)
P(1)-C(11)-C(12)-C(3)	55.5(2)
C(4)-C(3)-C(12)-C(17)	41.6(3)
C(8)-C(3)-C(12)-C(17)	-83.6(3)
C(2)-C(3)-C(12)-C(17)	152.7(2)
C(4)-C(3)-C(12)-C(13)	170.1(2)
C(8)-C(3)-C(12)-C(13)	44.9(3)

C(2)-C(3)-C(12)-C(13)	-78.8(2)
C(4)-C(3)-C(12)-C(11)	-86.7(2)
C(8)-C(3)-C(12)-C(11)	148.1(2)
C(2)-C(3)-C(12)-C(11)	24.3(2)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-162.3(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-36.8(2)
C(3)-C(12)-C(13)-C(14)	69.1(2)
C(17)-C(12)-C(13)-C(18)	21.5(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(18)	147.0(2)
C(3)-C(12)-C(13)-C(18)	-107.1(2)
C(18)-C(13)-C(14)-C(19)	0.8(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(19)	-175.1(2)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	179.7(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	3.8(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(20)	159.3(2)
C(19)-C(14)-C(15)-C(20)	-21.6(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(11)	31.0(2)
C(19)-C(14)-C(15)-C(11)	-150.0(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(2)	-69.3(3)
C(19)-C(14)-C(15)-C(2)	109.7(2)
C(16)-C(11)-C(15)-C(20)	-55.9(3)
C(12)-C(11)-C(15)-C(20)	-173.9(2)
P(1)-C(11)-C(15)-C(20)	68.6(2)
C(16)-C(11)-C(15)-C(14)	68.6(2)
C(12)-C(11)-C(15)-C(14)	-49.33(19)
P(1)-C(11)-C(15)-C(14)	-166.87(14)
C(16)-C(11)-C(15)-C(2)	-178.7(2)
C(12)-C(11)-C(15)-C(2)	63.29(19)
P(1)-C(11)-C(15)-C(2)	-54.26(19)
C(7)-C(2)-C(15)-C(20)	57.8(3)
C(1)-C(2)-C(15)-C(20)	-69.5(3)
C(3)-C(2)-C(15)-C(20)	-176.9(2)
C(7)-C(2)-C(15)-C(14)	-72.7(3)
C(1)-C(2)-C(15)-C(14)	159.9(2)
C(3)-C(2)-C(15)-C(14)	52.6(2)
C(7)-C(2)-C(15)-C(11)	-176.1(2)
C(1)-C(2)-C(15)-C(11)	56.5(2)
C(3)-C(2)-C(15)-C(11)	-50.8(2)
C(11)-P(1)-O(1)-C(21)	-136.10(19)
C(1)-P(1)-O(1)-C(21)	131.14(19)

P(1)-O(1)-C(21)-C(23)	-96.8(2)
P(1)-O(1)-C(21)-C(22)	139.10(19)
O(1)-C(21)-C(22)-F(2)	50.7(3)
C(23)-C(21)-C(22)-F(2)	-71.0(3)
O(1)-C(21)-C(22)-F(3)	-69.2(3)
C(23)-C(21)-C(22)-F(3)	169.1(2)
O(1)-C(21)-C(22)-F(1)	171.9(2)
C(23)-C(21)-C(22)-F(1)	50.2(3)
O(1)-C(21)-C(23)-F(4)	-59.9(3)
C(22)-C(21)-C(23)-F(4)	60.4(3)
O(1)-C(21)-C(23)-F(6)	178.6(2)
C(22)-C(21)-C(23)-F(6)	-61.1(3)
O(1)-C(21)-C(23)-F(5)	59.6(3)
C(22)-C(21)-C(23)-F(5)	180.0(2)
O(1')-P(1')-C(1')-C(5')	-151.65(14)
C(11')-P(1')-C(1')-C(5')	108.33(16)
O(1')-P(1')-C(1')-C(6')	-28.9(2)
C(11')-P(1')-C(1')-C(6')	-128.9(2)
O(1')-P(1')-C(1')-C(2')	102.07(16)
C(11')-P(1')-C(1')-C(2')	2.05(17)
C(5')-C(1')-C(2')-C(7')	95.1(2)
C(6')-C(1')-C(2')-C(7')	-32.5(3)
P(1')-C(1')-C(2')-C(7')	-163.58(18)
C(5')-C(1')-C(2')-C(15')	-136.6(2)
C(6')-C(1')-C(2')-C(15')	95.8(2)
P(1')-C(1')-C(2')-C(15')	-35.3(2)
C(5')-C(1')-C(2')-C(3')	-28.2(2)
C(6')-C(1')-C(2')-C(3')	-155.8(2)
P(1')-C(1')-C(2')-C(3')	73.18(19)
C(7')-C(2')-C(3')-C(8')	19.6(3)
C(15')-C(2')-C(3')-C(8')	-105.7(2)
C(1')-C(2')-C(3')-C(8')	141.7(2)
C(7')-C(2')-C(3')-C(4')	-98.7(2)
C(15')-C(2')-C(3')-C(4')	135.9(2)
C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	23.4(2)
C(7')-C(2')-C(3')-C(12')	142.1(2)
C(15')-C(2')-C(3')-C(12')	16.7(2)
C(1')-C(2')-C(3')-C(12')	-95.83(19)
C(8')-C(3')-C(4')-C(5')	-133.7(2)
C(2')-C(3')-C(4')-C(5')	-10.2(3)

C(12')-C(3')-C(4')-C(5')	98.5(3)
C(8')-C(3')-C(4')-C(9')	41.8(3)
C(2')-C(3')-C(4')-C(9')	165.3(2)
C(12')-C(3')-C(4')-C(9')	-86.0(3)
C(9')-C(4')-C(5')-C(10')	5.6(5)
C(3')-C(4')-C(5')-C(10')	-179.2(2)
C(9')-C(4')-C(5')-C(1')	175.9(2)
C(3')-C(4')-C(5')-C(1')	-8.9(3)
C(6')-C(1')-C(5')-C(4')	152.9(2)
C(2')-C(1')-C(5')-C(4')	24.2(3)
P(1')-C(1')-C(5')-C(4')	-82.9(2)
C(6')-C(1')-C(5')-C(10')	-36.0(3)
C(2')-C(1')-C(5')-C(10')	-164.7(2)
P(1')-C(1')-C(5')-C(10')	88.3(2)
O(1')-P(1')-C(11')-C(16')	56.26(19)
C(1')-P(1')-C(11')-C(16')	160.89(19)
O(1')-P(1')-C(11')-C(15')	-72.98(18)
C(1')-P(1')-C(11')-C(15')	31.65(18)
O(1')-P(1')-C(11')-C(12')	-174.73(16)
C(1')-P(1')-C(11')-C(12')	-70.09(18)
C(16')-C(11')-C(12')-C(17')	55.2(3)
C(15')-C(11')-C(12')-C(17')	176.8(2)
P(1')-C(11')-C(12')-C(17')	-72.3(2)
C(16')-C(11')-C(12')-C(13')	-69.6(2)
C(15')-C(11')-C(12')-C(13')	52.0(2)
P(1')-C(11')-C(12')-C(13')	162.86(15)
C(16')-C(11')-C(12')-C(3')	-175.5(2)
C(15')-C(11')-C(12')-C(3')	-53.9(2)
P(1')-C(11')-C(12')-C(3')	57.0(2)
C(8')-C(3')-C(12')-C(17')	-83.3(3)
C(4')-C(3')-C(12')-C(17')	41.7(3)
C(2')-C(3')-C(12')-C(17')	152.6(2)
C(8')-C(3')-C(12')-C(13')	44.6(3)
C(4')-C(3')-C(12')-C(13')	169.6(2)
C(2')-C(3')-C(12')-C(13')	-79.5(2)
C(8')-C(3')-C(12')-C(11')	147.0(2)
C(4')-C(3')-C(12')-C(11')	-87.9(2)
C(2')-C(3')-C(12')-C(11')	22.9(2)
C(17')-C(12')-C(13')-C(14')	-163.7(2)
C(11')-C(12')-C(13')-C(14')	-37.9(3)

## 7 Kristallographischer Anhang

C(3')-C(12')-C(13')-C(14')	68.0(3)	C(1')-C(2')-C(15')-C(20')	-70.1(3)
C(17')-C(12')-C(13')-C(18')	21.2(4)	C(7')-C(2')-C(15')-C(14')	-72.9(3)
C(11')-C(12')-C(13')-C(18')	147.0(2)	C(3')-C(2')-C(15')-C(14')	52.5(2)
C(3')-C(12')-C(13')-C(18')	-107.1(3)	C(1')-C(2')-C(15')-C(14')	159.76(19)
C(18')-C(13')-C(14')-C(19')	2.3(5)	C(7')-C(2')-C(15')-C(11')	-176.6(2)
C(12')-C(13')-C(14')-C(19')	-172.4(2)	C(3')-C(2')-C(15')-C(11')	-51.2(2)
C(18')-C(13')-C(14')-C(15')	-179.9(3)	C(1')-C(2')-C(15')-C(11')	56.1(2)
C(12')-C(13')-C(14')-C(15')	5.4(3)	C(11')-P(1')-O(1')-C(21')	-137.30(17)
C(13')-C(14')-C(15')-C(20')	157.8(2)	C(1')-P(1')-O(1')-C(21')	129.45(17)
C(19')-C(14')-C(15')-C(20')	-24.2(3)	P(1')-O(1')-C(21')-C(23')	140.37(18)
C(13')-C(14')-C(15')-C(11')	29.9(3)	P(1')-O(1')-C(21')-C(22')	-96.0(2)
C(19')-C(14')-C(15')-C(11')	-152.2(2)	O(1')-C(21')-C(22')-F(3')	-54.9(3)
C(13')-C(14')-C(15')-C(2')	-70.9(3)	C(23')-C(21')-C(22')-F(3')	64.8(3)
C(19')-C(14')-C(15')-C(2')	107.0(3)	O(1')-C(21')-C(22')-F(2')	66.1(3)
C(16')-C(11')-C(15')-C(20')	-54.9(3)	C(23')-C(21')-C(22')-F(2')	-174.2(2)
C(12')-C(11')-C(15')-C(20')	-173.4(2)	O(1')-C(21')-C(22')-F(1')	-176.5(2)
P(1')-C(11')-C(15')-C(20')	70.5(2)	C(23')-C(21')-C(22')-F(1')	-56.8(3)
C(16')-C(11')-C(15')-C(14')	69.3(3)	O(1')-C(21')-C(23')-F(4')	59.2(3)
C(12')-C(11')-C(15')-C(14')	-49.2(2)	C(22')-C(21')-C(23')-F(4')	-61.6(3)
P(1')-C(11')-C(15')-C(14')	-165.33(16)	O(1')-C(21')-C(23')-F(5')	-61.5(3)
C(16')-C(11')-C(15')-C(2')	-178.6(2)	C(22')-C(21')-C(23')-F(5')	177.7(2)
C(12')-C(11')-C(15')-C(2')	62.81(19)	O(1')-C(21')-C(23')-F(6')	179.7(2)
P(1')-C(11')-C(15')-C(2')	-53.30(19)	C(22')-C(21')-C(23')-F(6')	58.9(3)
C(7')-C(2')-C(15')-C(20')	57.2(3)		
C(3')-C(2')-C(15')-C(20')	-177.4(2)		

**Table 5.** Hydrogen bonds for 27 [Å and deg.].

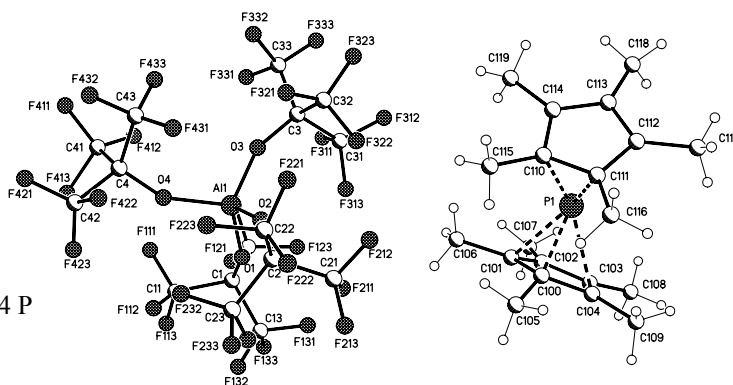
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(21)-H(21)...F(1')	1.00	2.45	3.433(3)	166.2
C(19')-H(19F)...F(2)#1	0.98	2.64	3.563(3)	157.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x-1,y+1,z

## Bis(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)phosphenium-tetra(perfluoro-*t*-butyloxy)aluminat (28)

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for 28.

Identification code	nk308	
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Al F <sub>36</sub> O <sub>4</sub> P	
Formula weight	1268.55	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2(1) (No.19)	
Unit cell dimensions	a = 14.4240(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 16.5772(2) Å	beta = 90 deg.
	c = 20.1979(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	4829.51(11) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.745 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.253 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2520	
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.20 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
Theta range for data collection	3.00 to 25.03 deg.	
Limiting indices	-17 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected / unique	39122 / 8501 [R(int) = 0.0400]	
Completeness to theta = 25.03	99.6 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8501 / 474 / 713	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.011	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1734	
R indices (all data)	R1 = 0.0794, wR2 = 0.1853	
Absolute structure parameter	0.36(17), cannot be determined reliabl.	
Largest diff. peak and hole	0.993 and -0.446 e.Å <sup>-3</sup>	



**Table 2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for 28.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

## 7 Kristallographischer Anhang

---

	x	y	z	U(eq)
--	---	---	---	-------

---

P(1)	7576(1)	4971(1)	5054(1)	24(1)
C(100)	7601(3)	4397(3)	5888(2)	32(1)
C(101)	6784(3)	3954(3)	5633(2)	35(1)
C(102)	7093(3)	3333(3)	5234(2)	32(1)
C(103)	8088(3)	3343(3)	5226(2)	26(1)
C(104)	8414(3)	3952(3)	5632(2)	31(1)
C(105)	7623(4)	4776(3)	6571(2)	45(1)
C(106)	5796(4)	4149(4)	5809(4)	57(2)
C(107)	6524(4)	2754(3)	4840(3)	50(1)
C(108)	8665(3)	2759(3)	4836(3)	42(1)
C(109)	9392(3)	4127(4)	5805(3)	49(1)
C(110)	7084(3)	6122(3)	5123(2)	35(1)
C(111)	8085(3)	6151(3)	5100(2)	32(1)
C(112)	8343(3)	6129(3)	4419(2)	36(1)
C(113)	7531(4)	6097(2)	4028(2)	34(1)
C(114)	6763(3)	6116(3)	4453(2)	32(1)
C(115)	6512(4)	6405(3)	5702(3)	48(1)
C(116)	8729(4)	6398(3)	5653(3)	47(1)
C(117)	9308(4)	6135(4)	4170(3)	57(2)
C(118)	7484(5)	5999(3)	3293(2)	47(1)
C(119)	5768(4)	6093(5)	4241(4)	70(2)
Al(1)	2509(1)	5490(1)	7283(1)	17(1)
O(1)	2719(2)	4497(2)	7492(2)	28(1)
C(1)	2406(3)	3740(2)	7581(2)	29(1)
C(11)	1595(4)	3719(3)	8078(3)	50(1)
F(111)	805(2)	3983(2)	7795(2)	57(1)
F(112)	1754(3)	4228(2)	8584(2)	58(1)
F(113)	1420(3)	3000(2)	8311(2)	73(1)
C(12)	2065(4)	3391(3)	6909(3)	44(1)
F(121)	1571(3)	2722(2)	6971(2)	61(1)
F(122)	1547(3)	3922(2)	6593(2)	62(1)
F(123)	2803(3)	3220(2)	6528(2)	67(1)
C(13)	3209(5)	3231(3)	7872(3)	56(1)
F(131)	4001(2)	3393(2)	7558(3)	80(1)
F(132)	3338(3)	3368(2)	8505(2)	78(1)

F(133)	3046(3)	2429(2)	7793(2)	81(1)
O(2)	3470(2)	6041(2)	7510(2)	31(1)
C(2)	4140(3)	6174(3)	7961(3)	35(1)
C(21)	5076(4)	5811(4)	7709(3)	49(1)
F(211)	4953(3)	5083(2)	7497(2)	73(1)
F(212)	5421(2)	6260(3)	7221(2)	76(1)
F(213)	5712(2)	5794(3)	8187(2)	77(1)
C(22)	4240(4)	7109(3)	8028(3)	52(1)
F(221)	4240(3)	7473(2)	7470(2)	71(1)
F(222)	5019(3)	7306(2)	8354(2)	68(1)
F(223)	3537(3)	7404(2)	8397(2)	77(1)
C(23)	3890(4)	5785(4)	8640(3)	48(1)
F(231)	4027(2)	4996(2)	8636(2)	59(1)
F(232)	3017(2)	5902(3)	8788(2)	65(1)
F(233)	4416(3)	6082(2)	9131(2)	66(1)
O(3)	2318(2)	5640(2)	6445(1)	30(1)
C(3)	2636(3)	5787(3)	5831(2)	29(1)
C(31)	3208(5)	5032(4)	5582(3)	67(2)
F(311)	2561(4)	4471(2)	5383(2)	86(1)
F(312)	3752(3)	5210(2)	5079(2)	72(1)
F(313)	3706(2)	4715(2)	6058(2)	67(1)
C(32)	3320(5)	6513(4)	5836(3)	60(2)
F(321)	3011(3)	7090(2)	6231(2)	70(1)
F(322)	4165(2)	6287(3)	6072(2)	81(1)
F(323)	3452(3)	6826(3)	5235(2)	85(1)
C(33)	1824(5)	5973(5)	5358(3)	67(2)
F(331)	1133(2)	5491(3)	5484(2)	75(1)
F(332)	1553(3)	6756(3)	5474(2)	93(2)
F(333)	2072(3)	5881(3)	4736(2)	88(1)
O(4)	1515(2)	5762(2)	7697(2)	35(1)
C(4)	810(3)	6285(3)	7795(2)	31(1)
C(41)	-71(5)	5925(5)	7521(5)	85(2)
F(411)	-749(2)	6460(2)	7396(2)	78(1)
F(412)	51(3)	5496(2)	6981(2)	84(1)
F(413)	-376(3)	5359(3)	8073(4)	132(2)



C(42)	658(7)	6420(7)	8520(4)	107(3)
F(421)	-142(3)	6795(3)	8656(2)	100(2)
F(422)	1468(4)	7127(4)	8584(3)	137(2)
F(423)	827(3)	5864(3)	8892(2)	97(2)
C(43)	983(6)	7090(5)	7378(6)	102(2)

F(431)	1844(3)	7279(2)	7396(3)	96(2)
F(432)	480(3)	7693(2)	7640(3)	89(2)
F(433)	647(4)	6865(4)	6708(2)	117(2)

**Table 3.** Bond lengths [Å] and angles [deg] for 28.

P(1)-C(100)	1.935(4)
P(1)-C(110)	2.040(5)
P(1)-C(111)	2.091(5)
P(1)-C(101)	2.348(5)
P(1)-C(104)	2.383(4)
P(1)-C(114)	2.540(5)
P(1)-C(112)	2.560(5)
P(1)-C(113)	2.789(4)
P(1)-C(103)	2.819(5)
P(1)-C(102)	2.826(5)
C(100)-C(104)	1.480(6)
C(100)-C(101)	1.481(7)
C(100)-C(105)	1.516(6)
C(101)-C(102)	1.382(7)
C(101)-C(106)	1.504(7)
C(102)-C(103)	1.435(6)
C(102)-C(107)	1.492(7)
C(103)-C(104)	1.382(6)
C(103)-C(108)	1.501(7)
C(104)-C(109)	1.482(7)
C(110)-C(114)	1.431(7)
C(110)-C(111)	1.445(7)
C(110)-C(115)	1.506(7)
C(111)-C(112)	1.425(7)
C(111)-C(116)	1.510(7)
C(112)-C(113)	1.414(7)
C(112)-C(117)	1.480(7)
C(113)-C(114)	1.401(7)
C(113)-C(118)	1.494(6)

C(114)-C(119)	1.498(7)
Al(1)-O(4)	1.719(3)
Al(1)-O(2)	1.722(3)
Al(1)-O(1)	1.726(3)
Al(1)-O(3)	1.733(3)
O(1)-C(1)	1.345(5)
C(1)-C(11)	1.543(7)
C(1)-C(13)	1.548(8)
C(1)-C(12)	1.555(7)
C(11)-F(113)	1.305(6)
C(11)-F(112)	1.345(7)
C(11)-F(111)	1.348(7)
C(12)-F(122)	1.320(7)
C(12)-F(121)	1.324(6)
C(12)-F(123)	1.343(6)
C(13)-F(132)	1.312(8)
C(13)-F(131)	1.335(8)
C(13)-F(133)	1.361(7)
O(2)-C(2)	1.345(5)
C(2)-C(23)	1.558(8)
C(2)-C(21)	1.562(8)
C(2)-C(22)	1.562(7)
C(21)-F(211)	1.294(7)
C(21)-F(212)	1.330(7)
C(21)-F(213)	1.333(7)
C(22)-F(221)	1.279(7)
C(22)-F(222)	1.344(6)
C(22)-F(223)	1.349(8)
C(23)-F(232)	1.309(6)
C(23)-F(231)	1.322(7)

C(23)-F(233)	1.343(6)
O(3)-C(3)	1.345(5)
C(3)-C(33)	1.542(8)
C(3)-C(32)	1.556(8)
C(3)-C(31)	1.582(8)
C(31)-F(313)	1.309(8)
C(31)-F(312)	1.319(7)
C(31)-F(311)	1.376(9)
C(32)-F(321)	1.323(7)
C(32)-F(323)	1.334(7)
C(32)-F(322)	1.362(8)
C(33)-F(331)	1.303(8)
C(33)-F(333)	1.314(7)
C(33)-F(332)	1.377(9)
O(4)-C(4)	1.350(5)
C(4)-C(42)	1.498(9)
C(4)-C(41)	1.508(9)
C(4)-C(43)	1.599(10)
C(41)-F(412)	1.314(10)
C(41)-F(411)	1.344(8)
C(41)-F(413)	1.522(12)
C(42)-F(423)	1.214(10)
C(42)-F(421)	1.339(8)
C(42)-F(422)	1.659(14)
C(43)-F(431)	1.280(10)
C(43)-F(432)	1.344(10)
C(43)-F(433)	1.485(14)
C(100)-P(1)-C(110)	114.01(19)
C(100)-P(1)-C(111)	114.51(19)
C(110)-P(1)-C(111)	40.94(19)
C(100)-P(1)-C(101)	38.97(19)
C(110)-P(1)-C(101)	117.93(18)
C(111)-P(1)-C(101)	145.12(19)
C(100)-P(1)-C(104)	38.34(18)
C(110)-P(1)-C(104)	143.70(18)
C(111)-P(1)-C(104)	117.58(17)
C(101)-P(1)-C(104)	59.60(16)
C(100)-P(1)-C(114)	142.39(19)
C(110)-P(1)-C(114)	34.24(17)
C(111)-P(1)-C(114)	58.97(17)

C(101)-P(1)-C(114)	123.37(17)
C(104)-P(1)-C(114)	176.51(17)
C(100)-P(1)-C(112)	142.81(19)
C(110)-P(1)-C(112)	58.89(17)
C(111)-P(1)-C(112)	33.80(17)
C(101)-P(1)-C(112)	176.41(17)
C(104)-P(1)-C(112)	123.87(17)
C(114)-P(1)-C(112)	53.12(15)
C(100)-P(1)-C(113)	167.43(17)
C(110)-P(1)-C(113)	54.31(16)
C(111)-P(1)-C(113)	54.20(15)
C(101)-P(1)-C(113)	147.04(16)
C(104)-P(1)-C(113)	148.21(16)
C(114)-P(1)-C(113)	30.01(16)
C(112)-P(1)-C(113)	30.27(16)
C(100)-P(1)-C(103)	54.35(16)
C(110)-P(1)-C(103)	167.89(16)
C(111)-P(1)-C(103)	142.90(15)
C(101)-P(1)-C(103)	51.60(14)
C(104)-P(1)-C(103)	29.32(14)
C(114)-P(1)-C(103)	153.53(14)
C(112)-P(1)-C(103)	131.76(14)
C(113)-P(1)-C(103)	137.59(13)
C(100)-P(1)-C(102)	54.59(17)
C(110)-P(1)-C(102)	143.52(16)
C(111)-P(1)-C(102)	168.32(16)
C(101)-P(1)-C(102)	29.15(16)
C(104)-P(1)-C(102)	51.76(15)
C(114)-P(1)-C(102)	131.72(14)
C(112)-P(1)-C(102)	153.00(15)
C(113)-P(1)-C(102)	137.10(13)
C(103)-P(1)-C(102)	29.45(13)
C(104)-C(100)-C(101)	105.2(4)
C(104)-C(100)-C(105)	120.5(4)
C(101)-C(100)-C(105)	122.6(4)
C(104)-C(100)-P(1)	87.5(3)
C(101)-C(100)-P(1)	85.8(3)
C(105)-C(100)-P(1)	126.1(3)
C(102)-C(101)-C(100)	108.4(4)
C(102)-C(101)-C(106)	127.1(5)

C(100)-C(101)-C(106)	124.4(5)
C(102)-C(101)-P(1)	95.0(3)
C(100)-C(101)-P(1)	55.3(2)
C(106)-C(101)-P(1)	115.1(3)
C(101)-C(102)-C(103)	108.7(4)
C(101)-C(102)-C(107)	127.8(4)
C(103)-C(102)-C(107)	123.5(5)
C(101)-C(102)-P(1)	55.9(2)
C(103)-C(102)-P(1)	75.0(3)
C(107)-C(102)-P(1)	133.2(4)
C(104)-C(103)-C(102)	110.1(4)
C(104)-C(103)-C(108)	126.4(4)
C(102)-C(103)-C(108)	123.5(4)
C(104)-C(103)-P(1)	57.6(2)
C(102)-C(103)-P(1)	75.6(3)
C(108)-C(103)-P(1)	134.3(3)
C(103)-C(104)-C(100)	107.5(4)
C(103)-C(104)-C(109)	127.4(4)
C(100)-C(104)-C(109)	125.1(4)
C(103)-C(104)-P(1)	93.1(3)
C(100)-C(104)-P(1)	54.2(2)
C(109)-C(104)-P(1)	117.4(3)
C(114)-C(110)-C(111)	107.0(4)
C(114)-C(110)-C(115)	124.0(5)
C(111)-C(110)-C(115)	124.2(5)
C(114)-C(110)-P(1)	92.4(3)
C(111)-C(110)-P(1)	71.4(3)
C(115)-C(110)-P(1)	122.3(4)
C(112)-C(111)-C(110)	107.0(4)
C(112)-C(111)-C(116)	124.1(5)
C(110)-C(111)-C(116)	126.8(5)
C(112)-C(111)-P(1)	91.5(3)
C(110)-C(111)-P(1)	67.6(3)
C(116)-C(111)-P(1)	120.2(3)
C(113)-C(112)-C(111)	108.8(4)
C(113)-C(112)-C(117)	126.1(5)
C(111)-C(112)-C(117)	125.0(5)
C(113)-C(112)-P(1)	83.9(3)
C(111)-C(112)-P(1)	54.7(3)
C(117)-C(112)-P(1)	125.6(4)

C(114)-C(113)-C(112)	108.2(4)
C(114)-C(113)-C(118)	125.0(5)
C(112)-C(113)-C(118)	126.6(5)
C(114)-C(113)-P(1)	65.1(2)
C(112)-C(113)-P(1)	65.9(2)
C(118)-C(113)-P(1)	131.8(3)
C(113)-C(114)-C(110)	108.8(4)
C(113)-C(114)-C(119)	125.6(5)
C(110)-C(114)-C(119)	125.5(5)
C(113)-C(114)-P(1)	84.9(3)
C(110)-C(114)-P(1)	53.4(2)
C(119)-C(114)-P(1)	124.0(4)
O(4)-Al(1)-O(2)	113.77(16)
O(4)-Al(1)-O(1)	106.10(16)
O(2)-Al(1)-O(1)	107.39(15)
O(4)-Al(1)-O(3)	107.73(16)
O(2)-Al(1)-O(3)	108.19(15)
O(1)-Al(1)-O(3)	113.80(15)
C(1)-O(1)-Al(1)	149.7(3)
O(1)-C(1)-C(11)	111.2(4)
O(1)-C(1)-C(13)	108.0(4)
C(11)-C(1)-C(13)	107.8(4)
O(1)-C(1)-C(12)	109.7(4)
C(11)-C(1)-C(12)	108.7(4)
C(13)-C(1)-C(12)	111.4(4)
F(113)-C(11)-F(112)	109.4(4)
F(113)-C(11)-F(111)	106.6(5)
F(112)-C(11)-F(111)	105.2(4)
F(113)-C(11)-C(1)	113.7(5)
F(112)-C(11)-C(1)	110.6(4)
F(111)-C(11)-C(1)	110.9(4)
F(122)-C(12)-F(121)	107.4(4)
F(122)-C(12)-F(123)	108.3(4)
F(121)-C(12)-F(123)	107.6(4)
F(122)-C(12)-C(1)	110.7(4)
F(121)-C(12)-C(1)	113.6(4)
F(123)-C(12)-C(1)	109.1(4)
F(132)-C(13)-F(131)	107.9(6)
F(132)-C(13)-F(133)	108.0(5)
F(131)-C(13)-F(133)	106.8(5)

F(132)-C(13)-C(1)	112.5(5)
F(131)-C(13)-C(1)	110.5(5)
F(133)-C(13)-C(1)	111.0(5)
C(2)-O(2)-Al(1)	147.7(3)
O(2)-C(2)-C(23)	111.2(4)
O(2)-C(2)-C(21)	109.7(4)
C(23)-C(2)-C(21)	109.1(4)
O(2)-C(2)-C(22)	106.7(4)
C(23)-C(2)-C(22)	110.8(5)
C(21)-C(2)-C(22)	109.3(4)
F(211)-C(21)-F(212)	109.1(5)
F(211)-C(21)-F(213)	108.3(5)
F(212)-C(21)-F(213)	106.9(4)
F(211)-C(21)-C(2)	110.4(4)
F(212)-C(21)-C(2)	110.5(5)
F(213)-C(21)-C(2)	111.6(5)
F(221)-C(22)-F(222)	108.4(5)
F(221)-C(22)-F(223)	108.4(6)
F(222)-C(22)-F(223)	105.7(5)
F(221)-C(22)-C(2)	113.1(5)
F(222)-C(22)-C(2)	111.2(5)
F(223)-C(22)-C(2)	109.8(5)
F(232)-C(23)-F(231)	107.0(5)
F(232)-C(23)-F(233)	108.7(5)
F(231)-C(23)-F(233)	106.4(4)
F(232)-C(23)-C(2)	111.3(4)
F(231)-C(23)-C(2)	111.7(5)
F(233)-C(23)-C(2)	111.6(4)
C(3)-O(3)-Al(1)	150.8(3)
O(3)-C(3)-C(33)	110.4(4)
O(3)-C(3)-C(32)	110.5(4)
C(33)-C(3)-C(32)	109.4(5)
O(3)-C(3)-C(31)	109.1(4)
C(33)-C(3)-C(31)	110.9(5)
C(32)-C(3)-C(31)	106.5(4)
F(313)-C(31)-F(312)	109.2(6)
F(313)-C(31)-F(311)	108.4(5)
F(312)-C(31)-F(311)	109.2(5)
F(313)-C(31)-C(3)	111.8(5)
F(312)-C(31)-C(3)	112.2(5)

F(311)-C(31)-C(3)	105.9(5)
F(321)-C(32)-F(323)	108.5(5)
F(321)-C(32)-F(322)	106.8(6)
F(323)-C(32)-F(322)	107.4(6)
F(321)-C(32)-C(3)	110.4(5)
F(323)-C(32)-C(3)	112.6(5)
F(322)-C(32)-C(3)	110.9(5)
F(331)-C(33)-F(333)	108.9(6)
F(331)-C(33)-F(332)	109.1(6)
F(333)-C(33)-F(332)	110.4(6)
F(331)-C(33)-C(3)	109.7(5)
F(333)-C(33)-C(3)	111.3(5)
F(332)-C(33)-C(3)	107.4(5)
C(4)-O(4)-Al(1)	150.2(3)
O(4)-C(4)-C(42)	110.5(4)
O(4)-C(4)-C(41)	109.1(4)
C(42)-C(4)-C(41)	107.1(7)
O(4)-C(4)-C(43)	109.9(4)
C(42)-C(4)-C(43)	114.4(7)
C(41)-C(4)-C(43)	105.6(6)
F(412)-C(41)-F(411)	107.3(7)
F(412)-C(41)-C(4)	113.9(6)
F(411)-C(41)-C(4)	114.9(6)
F(412)-C(41)-F(413)	108.3(7)
F(411)-C(41)-F(413)	109.5(7)
C(4)-C(41)-F(413)	102.6(6)
F(423)-C(42)-F(421)	113.5(8)
F(423)-C(42)-C(4)	117.5(7)
F(421)-C(42)-C(4)	113.3(7)
F(423)-C(42)-F(422)	110.4(8)
F(421)-C(42)-F(422)	105.3(7)
C(4)-C(42)-F(422)	94.5(7)
F(431)-C(43)-F(432)	109.3(8)
F(431)-C(43)-F(433)	113.9(9)
F(432)-C(43)-F(433)	111.7(8)
F(431)-C(43)-C(4)	109.9(7)
F(432)-C(43)-C(4)	109.2(7)
F(433)-C(43)-C(4)	102.7(7)

**Table 4.** Torsion angles [deg] for 28.

C(110)-P(1)-C(100)-C(104)	-149.2(3)
C(111)-P(1)-C(100)-C(104)	-104.1(3)
C(101)-P(1)-C(100)-C(104)	105.4(4)
C(114)-P(1)-C(100)-C(104)	-174.4(3)
C(112)-P(1)-C(100)-C(104)	-79.6(4)
C(113)-P(1)-C(100)-C(104)	-128.7(8)
C(103)-P(1)-C(100)-C(104)	34.6(2)
C(102)-P(1)-C(100)-C(104)	71.0(3)
C(110)-P(1)-C(100)-C(101)	105.3(3)
C(111)-P(1)-C(100)-C(101)	150.5(3)
C(104)-P(1)-C(100)-C(101)	-105.4(4)
C(114)-P(1)-C(100)-C(101)	80.1(4)
C(112)-P(1)-C(100)-C(101)	174.9(3)
C(113)-P(1)-C(100)-C(101)	125.9(8)
C(103)-P(1)-C(100)-C(101)	-70.8(3)
C(102)-P(1)-C(100)-C(101)	-34.4(2)
C(110)-P(1)-C(100)-C(105)	-22.6(5)
C(111)-P(1)-C(100)-C(105)	22.5(5)
C(101)-P(1)-C(100)-C(105)	-127.9(6)
C(104)-P(1)-C(100)-C(105)	126.6(6)
C(114)-P(1)-C(100)-C(105)	-47.8(6)
C(112)-P(1)-C(100)-C(105)	47.0(6)
C(113)-P(1)-C(100)-C(105)	-2.1(11)
C(103)-P(1)-C(100)-C(105)	161.2(5)
C(102)-P(1)-C(100)-C(105)	-162.4(5)
C(104)-C(100)-C(101)-C(102)	-3.0(5)
C(105)-C(100)-C(101)-C(102)	-146.0(4)
P(1)-C(100)-C(101)-C(102)	83.2(4)
C(104)-C(100)-C(101)-C(106)	175.1(5)
C(105)-C(100)-C(101)-C(106)	32.1(7)
P(1)-C(100)-C(101)-C(106)	-98.7(5)
C(104)-C(100)-C(101)-P(1)	-86.2(3)
C(105)-C(100)-C(101)-P(1)	130.9(5)
C(100)-P(1)-C(101)-C(102)	-109.0(4)
C(110)-P(1)-C(101)-C(102)	156.6(3)
C(111)-P(1)-C(101)-C(102)	-160.7(3)
C(104)-P(1)-C(101)-C(102)	-65.1(3)
C(114)-P(1)-C(101)-C(102)	117.1(3)

C(112)-P(1)-C(101)-C(102)	129(3)
C(113)-P(1)-C(101)-C(102)	89.9(4)
C(103)-P(1)-C(101)-C(102)	-30.7(3)
C(110)-P(1)-C(101)-C(100)	-94.4(3)
C(111)-P(1)-C(101)-C(100)	-51.7(4)
C(104)-P(1)-C(101)-C(100)	43.9(3)
C(114)-P(1)-C(101)-C(100)	-133.9(3)
C(112)-P(1)-C(101)-C(100)	-122(3)
C(113)-P(1)-C(101)-C(100)	-161.1(3)
C(103)-P(1)-C(101)-C(100)	78.3(3)
C(102)-P(1)-C(101)-C(100)	109.0(4)
C(100)-P(1)-C(101)-C(106)	115.7(5)
C(110)-P(1)-C(101)-C(106)	21.3(5)
C(111)-P(1)-C(101)-C(106)	64.0(5)
C(104)-P(1)-C(101)-C(106)	159.6(5)
C(114)-P(1)-C(101)-C(106)	-18.2(5)
C(112)-P(1)-C(101)-C(106)	-6(3)
C(113)-P(1)-C(101)-C(106)	-45.4(6)
C(103)-P(1)-C(101)-C(106)	-166.0(5)
C(102)-P(1)-C(101)-C(106)	-135.3(6)
C(100)-C(101)-C(102)-C(103)	1.0(5)
C(106)-C(101)-C(102)-C(103)	-177.0(5)
P(1)-C(101)-C(102)-C(103)	56.0(4)
C(100)-C(101)-C(102)-C(107)	-176.4(5)
C(106)-C(101)-C(102)-C(107)	5.6(8)
P(1)-C(101)-C(102)-C(107)	-121.4(5)
C(100)-C(101)-C(102)-P(1)	-55.0(3)
C(106)-C(101)-C(102)-P(1)	127.0(6)
C(100)-P(1)-C(102)-C(101)	46.9(3)
C(110)-P(1)-C(102)-C(101)	-36.1(4)
C(111)-P(1)-C(102)-C(101)	69.2(9)
C(104)-P(1)-C(102)-C(101)	95.2(3)
C(114)-P(1)-C(102)-C(101)	-85.1(4)
C(112)-P(1)-C(102)-C(101)	-173.9(4)
C(113)-P(1)-C(102)-C(101)	-126.9(3)
C(103)-P(1)-C(102)-C(101)	125.6(4)
C(100)-P(1)-C(102)-C(103)	-78.7(3)
C(110)-P(1)-C(102)-C(103)	-161.7(3)

C(111)-P(1)-C(102)-C(103)	-56.4(9)
C(101)-P(1)-C(102)-C(103)	-125.6(4)
C(104)-P(1)-C(102)-C(103)	-30.4(3)
C(114)-P(1)-C(102)-C(103)	149.3(3)
C(112)-P(1)-C(102)-C(103)	60.5(4)
C(113)-P(1)-C(102)-C(103)	107.5(3)
C(100)-P(1)-C(102)-C(107)	159.1(5)
C(110)-P(1)-C(102)-C(107)	76.1(6)
C(111)-P(1)-C(102)-C(107)	-178.5(7)
C(101)-P(1)-C(102)-C(107)	112.2(6)
C(104)-P(1)-C(102)-C(107)	-152.6(5)
C(114)-P(1)-C(102)-C(107)	27.1(5)
C(112)-P(1)-C(102)-C(107)	-61.7(6)
C(113)-P(1)-C(102)-C(107)	-14.7(6)
C(103)-P(1)-C(102)-C(107)	-122.2(6)
C(101)-C(102)-C(103)-C(104)	1.6(6)
C(107)-C(102)-C(103)-C(104)	179.2(5)
P(1)-C(102)-C(103)-C(104)	46.9(3)
C(101)-C(102)-C(103)-C(108)	-179.2(4)
C(107)-C(102)-C(103)-C(108)	-1.7(8)
P(1)-C(102)-C(103)-C(108)	-133.9(4)
C(101)-C(102)-C(103)-P(1)	-45.3(3)
C(107)-C(102)-C(103)-P(1)	132.3(5)
C(100)-P(1)-C(103)-C(104)	-46.0(3)
C(110)-P(1)-C(103)-C(104)	-63.0(9)
C(111)-P(1)-C(103)-C(104)	38.1(4)
C(101)-P(1)-C(103)-C(104)	-95.3(3)
C(114)-P(1)-C(103)-C(104)	175.7(4)
C(112)-P(1)-C(103)-C(104)	86.3(3)
C(113)-P(1)-C(103)-C(104)	128.7(3)
C(102)-P(1)-C(103)-C(104)	-125.7(4)
C(100)-P(1)-C(103)-C(102)	79.6(3)
C(110)-P(1)-C(103)-C(102)	62.6(9)
C(111)-P(1)-C(103)-C(102)	163.8(3)
C(101)-P(1)-C(103)-C(102)	30.4(3)
C(104)-P(1)-C(103)-C(102)	125.7(4)
C(114)-P(1)-C(103)-C(102)	-58.7(4)
C(112)-P(1)-C(103)-C(102)	-148.0(3)
C(113)-P(1)-C(103)-C(102)	-105.7(3)
C(100)-P(1)-C(103)-C(108)	-157.3(5)

C(110)-P(1)-C(103)-C(108)	-174.3(7)
C(111)-P(1)-C(103)-C(108)	-73.2(5)
C(101)-P(1)-C(103)-C(108)	153.4(5)
C(104)-P(1)-C(103)-C(108)	-111.3(5)
C(114)-P(1)-C(103)-C(108)	64.4(6)
C(112)-P(1)-C(103)-C(108)	-25.0(5)
C(113)-P(1)-C(103)-C(108)	17.4(5)
C(102)-P(1)-C(103)-C(108)	123.0(6)
C(102)-C(103)-C(104)-C(100)	-3.5(5)
C(108)-C(103)-C(104)-C(100)	177.3(4)
P(1)-C(103)-C(104)-C(100)	53.3(3)
C(102)-C(103)-C(104)-C(109)	174.8(5)
C(108)-C(103)-C(104)-C(109)	-4.4(8)
P(1)-C(103)-C(104)-C(109)	-128.3(6)
C(102)-C(103)-C(104)-P(1)	-56.9(4)
C(108)-C(103)-C(104)-P(1)	124.0(4)
C(101)-C(100)-C(104)-C(103)	4.0(4)
C(105)-C(100)-C(104)-C(103)	147.9(4)
P(1)-C(100)-C(104)-C(103)	-80.9(3)
C(101)-C(100)-C(104)-C(109)	-174.4(5)
C(105)-C(100)-C(104)-C(109)	-30.5(7)
P(1)-C(100)-C(104)-C(109)	100.7(5)
C(101)-C(100)-C(104)-P(1)	84.9(3)
C(105)-C(100)-C(104)-P(1)	-131.2(5)
C(100)-P(1)-C(104)-C(103)	109.4(4)
C(110)-P(1)-C(104)-C(103)	161.6(3)
C(111)-P(1)-C(104)-C(103)	-155.2(3)
C(101)-P(1)-C(104)-C(103)	64.8(3)
C(114)-P(1)-C(104)-C(103)	-146(3)
C(112)-P(1)-C(104)-C(103)	-116.3(3)
C(113)-P(1)-C(104)-C(103)	-89.4(4)
C(102)-P(1)-C(104)-C(103)	30.6(3)
C(110)-P(1)-C(104)-C(100)	52.2(4)
C(111)-P(1)-C(104)-C(100)	95.4(3)
C(101)-P(1)-C(104)-C(100)	-44.7(3)
C(114)-P(1)-C(104)-C(100)	104(3)
C(112)-P(1)-C(104)-C(100)	134.3(3)
C(113)-P(1)-C(104)-C(100)	161.2(3)
C(103)-P(1)-C(104)-C(100)	-109.4(4)
C(102)-P(1)-C(104)-C(100)	-78.9(3)

C(100)-P(1)-C(104)-C(109)	-115.1(5)
C(110)-P(1)-C(104)-C(109)	-63.0(5)
C(111)-P(1)-C(104)-C(109)	-19.7(4)
C(101)-P(1)-C(104)-C(109)	-159.8(4)
C(114)-P(1)-C(104)-C(109)	-11(3)
C(112)-P(1)-C(104)-C(109)	19.1(4)
C(113)-P(1)-C(104)-C(109)	46.1(5)
C(103)-P(1)-C(104)-C(109)	135.4(5)
C(102)-P(1)-C(104)-C(109)	166.0(4)
C(100)-P(1)-C(110)-C(114)	-152.5(3)
C(111)-P(1)-C(110)-C(114)	107.2(4)
C(101)-P(1)-C(110)-C(114)	-109.1(3)
C(104)-P(1)-C(110)-C(114)	175.1(3)
C(112)-P(1)-C(110)-C(114)	69.0(3)
C(113)-P(1)-C(110)-C(114)	32.9(3)
C(103)-P(1)-C(110)-C(114)	-137.4(7)
C(102)-P(1)-C(110)-C(114)	-90.1(4)
C(100)-P(1)-C(110)-C(111)	100.3(3)
C(101)-P(1)-C(110)-C(111)	143.7(3)
C(104)-P(1)-C(110)-C(111)	67.9(4)
C(114)-P(1)-C(110)-C(111)	-107.2(4)
C(112)-P(1)-C(110)-C(111)	-38.2(3)
C(113)-P(1)-C(110)-C(111)	-74.3(3)
C(103)-P(1)-C(110)-C(111)	115.4(8)
C(102)-P(1)-C(110)-C(111)	162.7(3)
C(100)-P(1)-C(110)-C(115)	-18.9(5)
C(111)-P(1)-C(110)-C(115)	-119.3(5)
C(101)-P(1)-C(110)-C(115)	24.4(5)
C(104)-P(1)-C(110)-C(115)	-51.4(6)
C(114)-P(1)-C(110)-C(115)	133.5(6)
C(112)-P(1)-C(110)-C(115)	-157.5(5)
C(113)-P(1)-C(110)-C(115)	166.4(5)
C(103)-P(1)-C(110)-C(115)	-3.9(11)
C(102)-P(1)-C(110)-C(115)	43.4(6)
C(114)-C(110)-C(111)-C(112)	-2.3(6)
C(115)-C(110)-C(111)-C(112)	-158.5(5)
P(1)-C(110)-C(111)-C(112)	84.5(3)
C(114)-C(110)-C(111)-C(116)	161.4(4)
C(115)-C(110)-C(111)-C(116)	5.2(8)
P(1)-C(110)-C(111)-C(116)	-111.8(5)

C(114)-C(110)-C(111)-P(1)	-86.7(3)
C(115)-C(110)-C(111)-P(1)	117.0(5)
C(100)-P(1)-C(111)-C(112)	153.2(3)
C(110)-P(1)-C(111)-C(112)	-107.7(4)
C(101)-P(1)-C(111)-C(112)	-173.9(3)
C(104)-P(1)-C(111)-C(112)	110.5(3)
C(114)-P(1)-C(111)-C(112)	-68.9(3)
C(113)-P(1)-C(111)-C(112)	-33.2(3)
C(103)-P(1)-C(111)-C(112)	90.6(4)
C(102)-P(1)-C(111)-C(112)	133.3(7)
C(100)-P(1)-C(111)-C(110)	-99.0(3)
C(101)-P(1)-C(111)-C(110)	-66.2(4)
C(104)-P(1)-C(111)-C(110)	-141.8(3)
C(114)-P(1)-C(111)-C(110)	38.9(3)
C(112)-P(1)-C(111)-C(110)	107.7(4)
C(113)-P(1)-C(111)-C(110)	74.6(3)
C(103)-P(1)-C(111)-C(110)	-161.7(3)
C(102)-P(1)-C(111)-C(110)	-119.0(8)
C(100)-P(1)-C(111)-C(116)	21.6(5)
C(110)-P(1)-C(111)-C(116)	120.7(5)
C(101)-P(1)-C(111)-C(116)	54.5(5)
C(104)-P(1)-C(111)-C(116)	-21.1(5)
C(114)-P(1)-C(111)-C(116)	159.5(5)
C(112)-P(1)-C(111)-C(116)	-131.6(6)
C(113)-P(1)-C(111)-C(116)	-164.8(5)
C(103)-P(1)-C(111)-C(116)	-41.0(5)
C(102)-P(1)-C(111)-C(116)	1.7(11)
C(110)-C(111)-C(112)-C(113)	0.7(5)
C(116)-C(111)-C(112)-C(113)	-163.6(4)
P(1)-C(111)-C(112)-C(113)	67.7(4)
C(110)-C(111)-C(112)-C(117)	-179.1(5)
C(116)-C(111)-C(112)-C(117)	16.6(8)
P(1)-C(111)-C(112)-C(117)	-112.0(5)
C(110)-C(111)-C(112)-P(1)	-67.0(3)
C(116)-C(111)-C(112)-P(1)	128.7(5)
C(100)-P(1)-C(112)-C(113)	-161.0(3)
C(110)-P(1)-C(112)-C(113)	-71.5(3)
C(111)-P(1)-C(112)-C(113)	-118.3(4)
C(101)-P(1)-C(112)-C(113)	-43(3)
C(104)-P(1)-C(112)-C(113)	151.7(3)

C(114)-P(1)-C(112)-C(113)	-30.4(2)
C(103)-P(1)-C(112)-C(113)	115.7(3)
C(102)-P(1)-C(112)-C(113)	80.7(4)
C(100)-P(1)-C(112)-C(111)	-42.7(4)
C(110)-P(1)-C(112)-C(111)	46.8(3)
C(101)-P(1)-C(112)-C(111)	75(3)
C(104)-P(1)-C(112)-C(111)	-90.0(3)
C(114)-P(1)-C(112)-C(111)	87.8(3)
C(113)-P(1)-C(112)-C(111)	118.3(4)
C(103)-P(1)-C(112)-C(111)	-126.0(3)
C(102)-P(1)-C(112)-C(111)	-161.1(3)
C(100)-P(1)-C(112)-C(117)	68.3(6)
C(110)-P(1)-C(112)-C(117)	157.8(5)
C(111)-P(1)-C(112)-C(117)	111.0(6)
C(101)-P(1)-C(112)-C(117)	-174(3)
C(104)-P(1)-C(112)-C(117)	21.0(5)
C(114)-P(1)-C(112)-C(117)	-161.2(6)
C(113)-P(1)-C(112)-C(117)	-130.7(6)
C(103)-P(1)-C(112)-C(117)	-15.0(6)
C(102)-P(1)-C(112)-C(117)	-50.1(6)
C(111)-C(112)-C(113)-C(114)	1.3(5)
C(117)-C(112)-C(113)-C(114)	-179.0(5)
P(1)-C(112)-C(113)-C(114)	50.7(3)
C(111)-C(112)-C(113)-C(118)	-174.6(4)
C(117)-C(112)-C(113)-C(118)	5.1(8)
P(1)-C(112)-C(113)-C(118)	-125.2(4)
C(111)-C(112)-C(113)-P(1)	-49.4(3)
C(117)-C(112)-C(113)-P(1)	130.3(5)
C(100)-P(1)-C(113)-C(114)	-60.9(9)
C(110)-P(1)-C(113)-C(114)	-37.7(3)
C(111)-P(1)-C(113)-C(114)	-88.7(3)
C(101)-P(1)-C(113)-C(114)	49.6(4)
C(104)-P(1)-C(113)-C(114)	-174.1(3)
C(112)-P(1)-C(113)-C(114)	-125.9(4)
C(103)-P(1)-C(113)-C(114)	139.3(3)
C(102)-P(1)-C(113)-C(114)	95.3(3)
C(100)-P(1)-C(113)-C(112)	65.0(9)
C(110)-P(1)-C(113)-C(112)	88.2(3)
C(111)-P(1)-C(113)-C(112)	37.2(3)
C(101)-P(1)-C(113)-C(112)	175.5(3)

C(104)-P(1)-C(113)-C(112)	-48.3(4)
C(114)-P(1)-C(113)-C(112)	125.9(4)
C(103)-P(1)-C(113)-C(112)	-94.8(3)
C(102)-P(1)-C(113)-C(112)	-138.8(3)
C(100)-P(1)-C(113)-C(118)	-176.6(8)
C(110)-P(1)-C(113)-C(118)	-153.4(6)
C(111)-P(1)-C(113)-C(118)	155.5(6)
C(101)-P(1)-C(113)-C(118)	-66.1(7)
C(104)-P(1)-C(113)-C(118)	70.1(6)
C(114)-P(1)-C(113)-C(118)	-115.7(6)
C(112)-P(1)-C(113)-C(118)	118.4(7)
C(103)-P(1)-C(113)-C(118)	23.6(6)
C(102)-P(1)-C(113)-C(118)	-20.5(6)
C(112)-C(113)-C(114)-C(110)	-2.7(5)
C(118)-C(113)-C(114)-C(110)	173.3(4)
P(1)-C(113)-C(114)-C(110)	48.4(3)
C(112)-C(113)-C(114)-C(119)	-179.9(5)
C(118)-C(113)-C(114)-C(119)	-3.9(8)
P(1)-C(113)-C(114)-C(119)	-128.8(6)
C(112)-C(113)-C(114)-P(1)	-51.1(3)
C(118)-C(113)-C(114)-P(1)	124.9(4)
C(111)-C(110)-C(114)-C(113)	3.1(5)
C(115)-C(110)-C(114)-C(113)	159.4(5)
P(1)-C(110)-C(114)-C(113)	-68.2(4)
C(111)-C(110)-C(114)-C(119)	-179.7(5)
C(115)-C(110)-C(114)-C(119)	-23.4(8)
P(1)-C(110)-C(114)-C(119)	109.0(5)
C(111)-C(110)-C(114)-P(1)	71.3(3)
C(115)-C(110)-C(114)-P(1)	-132.4(5)
C(100)-P(1)-C(114)-C(113)	161.8(3)
C(110)-P(1)-C(114)-C(113)	118.1(4)
C(111)-P(1)-C(114)-C(113)	71.1(3)
C(101)-P(1)-C(114)-C(113)	-150.3(3)
C(104)-P(1)-C(114)-C(113)	62(3)
C(112)-P(1)-C(114)-C(113)	30.7(2)
C(103)-P(1)-C(114)-C(113)	-80.5(4)
C(102)-P(1)-C(114)-C(113)	-114.7(3)
C(100)-P(1)-C(114)-C(110)	43.8(4)
C(111)-P(1)-C(114)-C(110)	-46.9(3)
C(101)-P(1)-C(114)-C(110)	91.7(3)



C(104)-P(1)-C(114)-C(110)	-56(3)
C(112)-P(1)-C(114)-C(110)	-87.4(3)
C(113)-P(1)-C(114)-C(110)	-118.1(4)
C(103)-P(1)-C(114)-C(110)	161.4(3)
C(102)-P(1)-C(114)-C(110)	127.2(3)
C(100)-P(1)-C(114)-C(119)	-68.0(6)
C(110)-P(1)-C(114)-C(119)	-111.8(6)
C(111)-P(1)-C(114)-C(119)	-158.7(5)
C(101)-P(1)-C(114)-C(119)	-20.1(6)
C(104)-P(1)-C(114)-C(119)	-168(3)
C(112)-P(1)-C(114)-C(119)	160.9(6)
C(113)-P(1)-C(114)-C(119)	130.2(6)
C(103)-P(1)-C(114)-C(119)	49.7(7)
C(102)-P(1)-C(114)-C(119)	15.4(6)
O(4)-Al(1)-O(1)-C(1)	45.7(6)
O(2)-Al(1)-O(1)-C(1)	167.7(5)
O(3)-Al(1)-O(1)-C(1)	-72.5(6)
Al(1)-O(1)-C(1)-C(11)	-55.9(7)
Al(1)-O(1)-C(1)-C(13)	-174.0(5)
Al(1)-O(1)-C(1)-C(12)	64.4(7)
O(1)-C(1)-C(11)-F(113)	-163.5(5)
C(13)-C(1)-C(11)-F(113)	-45.3(6)
C(12)-C(1)-C(11)-F(113)	75.6(6)
O(1)-C(1)-C(11)-F(112)	-40.0(5)
C(13)-C(1)-C(11)-F(112)	78.2(5)
C(12)-C(1)-C(11)-F(112)	-160.8(4)
O(1)-C(1)-C(11)-F(111)	76.3(5)
C(13)-C(1)-C(11)-F(111)	-165.5(4)
C(12)-C(1)-C(11)-F(111)	-44.5(5)
O(1)-C(1)-C(12)-F(122)	-45.6(5)
C(11)-C(1)-C(12)-F(122)	76.2(5)
C(13)-C(1)-C(12)-F(122)	-165.2(4)
O(1)-C(1)-C(12)-F(121)	-166.6(4)
C(11)-C(1)-C(12)-F(121)	-44.8(6)
C(13)-C(1)-C(12)-F(121)	73.9(6)
O(1)-C(1)-C(12)-F(123)	73.4(5)
C(11)-C(1)-C(12)-F(123)	-164.8(4)
C(13)-C(1)-C(12)-F(123)	-46.1(6)
O(1)-C(1)-C(13)-F(132)	77.0(6)
C(11)-C(1)-C(13)-F(132)	-43.3(6)

C(12)-C(1)-C(13)-F(132)	-162.4(5)
O(1)-C(1)-C(13)-F(131)	-43.6(6)
C(11)-C(1)-C(13)-F(131)	-163.9(4)
C(12)-C(1)-C(13)-F(131)	76.9(6)
O(1)-C(1)-C(13)-F(133)	-161.9(5)
C(11)-C(1)-C(13)-F(133)	77.9(6)
C(12)-C(1)-C(13)-F(133)	-41.3(7)
O(4)-Al(1)-O(2)-C(2)	76.6(6)
O(1)-Al(1)-O(2)-C(2)	-40.5(6)
O(3)-Al(1)-O(2)-C(2)	-163.8(6)
Al(1)-O(2)-C(2)-C(23)	-16.9(8)
Al(1)-O(2)-C(2)-C(21)	103.8(6)
Al(1)-O(2)-C(2)-C(22)	-137.9(5)
O(2)-C(2)-C(21)-F(211)	-47.8(6)
C(23)-C(2)-C(21)-F(211)	74.2(6)
C(22)-C(2)-C(21)-F(211)	-164.5(5)
O(2)-C(2)-C(21)-F(212)	73.0(5)
C(23)-C(2)-C(21)-F(212)	-165.0(4)
C(22)-C(2)-C(21)-F(212)	-43.7(6)
O(2)-C(2)-C(21)-F(213)	-168.2(4)
C(23)-C(2)-C(21)-F(213)	-46.2(6)
C(22)-C(2)-C(21)-F(213)	75.1(6)
O(2)-C(2)-C(22)-F(221)	-44.2(7)
C(23)-C(2)-C(22)-F(221)	-165.4(5)
C(21)-C(2)-C(22)-F(221)	74.3(6)
O(2)-C(2)-C(22)-F(222)	-166.5(5)
C(23)-C(2)-C(22)-F(222)	72.3(6)
C(21)-C(2)-C(22)-F(222)	-47.9(6)
O(2)-C(2)-C(22)-F(223)	76.9(5)
C(23)-C(2)-C(22)-F(223)	-44.2(6)
C(21)-C(2)-C(22)-F(223)	-164.5(5)
O(2)-C(2)-C(23)-F(232)	-42.3(6)
C(21)-C(2)-C(23)-F(232)	-163.4(5)
C(22)-C(2)-C(23)-F(232)	76.2(6)
O(2)-C(2)-C(23)-F(231)	77.2(5)
C(21)-C(2)-C(23)-F(231)	-43.9(5)
C(22)-C(2)-C(23)-F(231)	-164.3(4)
O(2)-C(2)-C(23)-F(233)	-163.9(4)
C(21)-C(2)-C(23)-F(233)	75.0(6)
C(22)-C(2)-C(23)-F(233)	-45.3(6)

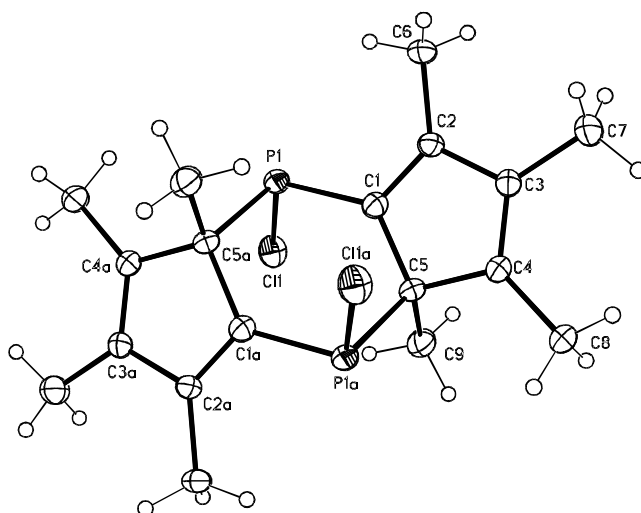
O(4)-Al(1)-O(3)-C(3)	154.4(6)
O(2)-Al(1)-O(3)-C(3)	31.0(6)
O(1)-Al(1)-O(3)-C(3)	-88.3(6)
Al(1)-O(3)-C(3)-C(33)	-169.7(5)
Al(1)-O(3)-C(3)-C(32)	-48.6(8)
Al(1)-O(3)-C(3)-C(31)	68.2(7)
O(3)-C(3)-C(31)-F(313)	-38.9(7)
C(33)-C(3)-C(31)-F(313)	-160.7(5)
C(32)-C(3)-C(31)-F(313)	80.4(6)
O(3)-C(3)-C(31)-F(312)	-161.9(5)
C(33)-C(3)-C(31)-F(312)	76.2(7)
C(32)-C(3)-C(31)-F(312)	-42.6(7)
O(3)-C(3)-C(31)-F(311)	79.0(5)
C(33)-C(3)-C(31)-F(311)	-42.8(6)
C(32)-C(3)-C(31)-F(311)	-161.7(4)
O(3)-C(3)-C(32)-F(321)	-41.0(6)
C(33)-C(3)-C(32)-F(321)	80.8(6)
C(31)-C(3)-C(32)-F(321)	-159.3(5)
O(3)-C(3)-C(32)-F(323)	-162.4(5)
C(33)-C(3)-C(32)-F(323)	-40.6(7)
C(31)-C(3)-C(32)-F(323)	79.3(6)
O(3)-C(3)-C(32)-F(322)	77.3(5)
C(33)-C(3)-C(32)-F(322)	-161.0(5)
C(31)-C(3)-C(32)-F(322)	-41.1(6)
O(3)-C(3)-C(33)-F(331)	-40.5(7)
C(32)-C(3)-C(33)-F(331)	-162.4(5)
C(31)-C(3)-C(33)-F(331)	80.5(6)
O(3)-C(3)-C(33)-F(333)	-161.1(6)
C(32)-C(3)-C(33)-F(333)	77.0(7)
C(31)-C(3)-C(33)-F(333)	-40.1(8)
O(3)-C(3)-C(33)-F(332)	77.9(6)
C(32)-C(3)-C(33)-F(332)	-43.9(6)
C(31)-C(3)-C(33)-F(332)	-161.0(5)
O(2)-Al(1)-O(4)-C(4)	74.5(6)

O(1)-Al(1)-O(4)-C(4)	-167.7(6)
O(3)-Al(1)-O(4)-C(4)	-45.4(7)
Al(1)-O(4)-C(4)-C(42)	-135.6(7)
Al(1)-O(4)-C(4)-C(41)	106.9(7)
Al(1)-O(4)-C(4)-C(43)	-8.4(10)
O(4)-C(4)-C(41)-F(412)	-35.6(9)
C(42)-C(4)-C(41)-F(412)	-155.2(7)
C(43)-C(4)-C(41)-F(412)	82.4(8)
O(4)-C(4)-C(41)-F(411)	-160.0(7)
C(42)-C(4)-C(41)-F(411)	80.3(9)
C(43)-C(4)-C(41)-F(411)	-42.0(9)
O(4)-C(4)-C(41)-F(413)	81.1(6)
C(42)-C(4)-C(41)-F(413)	-38.5(7)
C(43)-C(4)-C(41)-F(413)	-160.8(5)
O(4)-C(4)-C(42)-F(423)	-31.5(12)
C(41)-C(4)-C(42)-F(423)	87.3(10)
C(43)-C(4)-C(42)-F(423)	-156.1(9)
O(4)-C(4)-C(42)-F(421)	-167.0(7)
C(41)-C(4)-C(42)-F(421)	-48.2(10)
C(43)-C(4)-C(42)-F(421)	68.4(11)
O(4)-C(4)-C(42)-F(422)	84.3(5)
C(41)-C(4)-C(42)-F(422)	-157.0(5)
C(43)-C(4)-C(42)-F(422)	-40.4(6)
O(4)-C(4)-C(43)-F(431)	-39.3(10)
C(42)-C(4)-C(43)-F(431)	85.7(9)
C(41)-C(4)-C(43)-F(431)	-156.8(8)
O(4)-C(4)-C(43)-F(432)	-159.1(6)
C(42)-C(4)-C(43)-F(432)	-34.2(10)
C(41)-C(4)-C(43)-F(432)	83.4(9)
O(4)-C(4)-C(43)-F(433)	82.3(6)
C(42)-C(4)-C(43)-F(433)	-152.8(6)
C(41)-C(4)-C(43)-F(433)	-35.3(7)

# 4,8-Dichloro-1,2,3,3a,5,6,7,7a-octamethyl-3a,4,7a,8-tetrahydro-4,8-diphospha-s-indacen (47)

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for 47.

Identification code	nk169
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	373.21
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 7.9146(6) Å    alpha = 69.022(4) deg. b = 8.1167(5) Å    beta = 88.749(4) deg. c = 8.6472(7) Å    gamma = 63.097(4) deg.
Volume	455.95(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.359 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.526 mm <sup>-1</sup>
F(000)	196
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.93 to 25.00 deg.
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected / unique	8097 / 1587 [R(int) = 0.0587]
Completeness to theta = 25.00	98.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1587 / 0 / 103
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.079
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1617
R indices (all data)	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1652
Largest diff. peak and hole	0.914 and -0.463 e.Å <sup>-3</sup>



**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 47.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	1403(1)	5855(1)	3317(1)	27(1)
P(1)	4349(1)	4543(1)	3224(1)	20(1)
C(1)	5428(5)	2888(5)	5364(4)	19(1)
C(2)	6820(4)	949(5)	5801(4)	18(1)
C(3)	7546(5)	31(5)	7602(4)	20(1)
C(4)	6618(5)	1389(5)	8286(4)	20(1)
C(5)	5165(4)	3342(5)	6937(4)	19(1)
C(6)	7574(5)	-188(5)	4685(4)	24(1)
C(7)	9090(5)	-2118(5)	8487(4)	29(1)
C(8)	6848(5)	1137(5)	10084(4)	26(1)
C(9)	3119(5)	3987(5)	7381(4)	26(1)

**Table 3.** Bond lengths [Å] and angles [deg] for 47.

Cl(1)-P(1)	2.0938(11)	C(5)-C(1)-P(1)	129.2(2)
P(1)-C(1)	1.791(3)	C(1)-C(2)-C(3)	109.9(3)
P(1)-C(5)#1	1.881(3)	C(1)-C(2)-C(6)	128.1(3)
C(1)-C(2)	1.362(5)	C(3)-C(2)-C(6)	122.0(3)
C(1)-C(5)	1.519(4)	C(4)-C(3)-C(2)	109.3(3)
C(2)-C(3)	1.460(4)	C(4)-C(3)-C(7)	127.6(3)
C(2)-C(6)	1.501(4)	C(2)-C(3)-C(7)	123.1(3)
C(3)-C(4)	1.348(5)	C(3)-C(4)-C(8)	128.8(3)
C(3)-C(7)	1.509(5)	C(3)-C(4)-C(5)	109.6(3)
C(4)-C(8)	1.499(5)	C(8)-C(4)-C(5)	121.6(3)
C(4)-C(5)	1.510(4)	C(4)-C(5)-C(1)	103.0(3)
C(5)-C(9)	1.547(5)	C(4)-C(5)-C(9)	111.1(3)
C(5)-P(1)#1	1.881(3)	C(1)-C(5)-C(9)	114.8(3)
C(1)-P(1)-C(5)#1	100.07(14)	C(4)-C(5)-P(1)#1	111.1(2)
C(1)-P(1)-Cl(1)	103.39(11)	C(1)-C(5)-P(1)#1	112.6(2)
C(5)#1-P(1)-Cl(1)	100.23(10)	C(9)-C(5)-P(1)#1	104.5(2)
C(2)-C(1)-C(5)	108.3(3)		
C(2)-C(1)-P(1)	122.3(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1

**Table 4.** Torsion angles [deg] for 47.

C(5)#1-P(1)-C(1)-C(2)	-124.2(3)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(2)	132.7(3)
C(5)#1-P(1)-C(1)-C(5)	49.6(3)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(5)	-53.6(3)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.2(4)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	174.7(2)
C(5)-C(1)-C(2)-C(6)	179.6(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(6)	-5.4(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(4)
C(6)-C(2)-C(3)-C(4)	180.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(7)	179.4(3)
C(6)-C(2)-C(3)-C(7)	-0.4(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(8)	179.0(3)
C(7)-C(3)-C(4)-C(8)	-0.5(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.5(4)

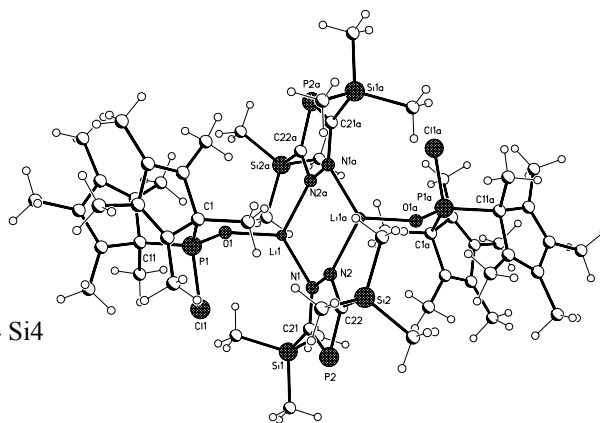
C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.1(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	-0.5(3)
C(8)-C(4)-C(5)-C(1)	-179.3(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(9)	122.9(3)
C(8)-C(4)-C(5)-C(9)	-55.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)-P(1)#1	-121.3(3)
C(8)-C(4)-C(5)-P(1)#1	60.0(3)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	0.4(3)
P(1)-C(1)-C(5)-C(4)	-174.0(2)
C(2)-C(1)-C(5)-C(9)	-120.5(3)
P(1)-C(1)-C(5)-C(9)	65.1(4)
C(2)-C(1)-C(5)-P(1)#1	120.2(2)
P(1)-C(1)-C(5)-P(1)#1	-54.3(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1

### Bis(2,5-Trimethylsilyl-3,4-diazaphosphol-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-oxochlorphospho-Lithium) (68)

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for 68.

Identification code	nk231	
Empirical formula	C <sub>56</sub> H <sub>96</sub> Cl <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	
Formula weight	1178.39	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)	
Unit cell dimensions	a = 11.0331(3) Å	alpha = 81.128(2) deg.
	b = 12.6595(3) Å	beta = 66.351(2) deg.
	c = 13.5444(4) Å	gamma = 74.783(2) deg.
Volume	1669.60(8) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	1, 1.172 Mg/m <sup>3</sup>	



## 7 Kristallographischer Anhang

Absorption coefficient	0.305 mm <sup>-1</sup>
F(000)	632
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.35 to 25.00 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	21220 / 5856 [R(int) = 0.0461]
Completeness to theta = 25.00	99.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5856 / 0 / 334
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.002
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1706
R indices (all data)	R1 = 0.0940, wR2 = 0.1886
Largest diff. peak and hole	0.573 and -0.427 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for 68.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
--	---	---	---	-------

Cl(1)	3314(1)	4875(1)	1465(1)	40(1)
P(1)	3058(1)	3427(1)	2315(1)	31(1)
O(1)	1613(2)	3566(2)	3051(2)	32(1)
C(1)	4188(4)	3188(3)	3072(3)	33(1)
C(2)	5659(4)	3230(3)	2384(3)	35(1)
C(3)	6427(4)	2227(3)	2438(3)	34(1)
C(4)	5568(4)	1468(3)	3158(3)	35(1)
C(5)	4271(4)	2024(3)	3541(3)	35(1)
C(6)	3513(4)	4031(3)	3969(3)	39(1)
C(7)	6147(4)	4264(3)	1870(4)	46(1)
C(8)	7947(4)	1857(4)	1914(4)	47(1)
C(9)	6125(5)	299(3)	3395(4)	46(1)
C(10)	3045(4)	1614(4)	4380(3)	44(1)
C(11)	3479(4)	2443(3)	1280(3)	33(1)

C(12)	3074(4)	1382(3)	1862(3)	31(1)
C(13)	4199(4)	559(3)	1590(3)	31(1)
C(14)	5369(4)	990(3)	844(3)	32(1)
C(15)	4991(4)	2071(3)	639(3)	33(1)
C(16)	2696(4)	2952(3)	550(3)	42(1)
C(17)	1653(4)	1282(4)	2485(4)	47(1)
C(18)	4264(5)	-635(3)	1942(4)	43(1)
C(19)	6777(4)	271(3)	350(4)	44(1)
C(20)	5850(4)	2812(3)	-153(3)	46(1)
Li(1)	160(6)	4494(5)	4043(5)	30(1)
P(2)	915(1)	7856(1)	3059(1)	35(1)
C(21)	34(4)	6923(3)	2987(3)	28(1)
N(1)	-58(3)	6108(2)	3765(2)	26(1)
N(2)	553(3)	6189(2)	4446(2)	26(1)

C(22)	1129(4)	7071(3)	4182(3)	30(1)
Si(1)	-744(1)	6990(1)	1982(1)	33(1)
C(23)	-396(4)	8221(4)	1063(4)	49(1)
C(24)	-10(5)	5742(4)	1180(4)	59(1)
C(25)	-2600(4)	7104(4)	2687(4)	46(1)

Si(2)	2124(1)	7303(1)	4924(1)	34(1)
C(26)	1680(5)	8794(3)	5181(4)	45(1)
C(27)	1795(4)	6410(4)	6200(3)	43(1)
C(28)	3964(4)	6929(4)	4105(4)	53(1)

**Table 3.** Bond lengths [Å] and angles [deg] for 68.

Cl(1)-P(1)	2.0310(14)
P(1)-O(1)	1.483(3)
P(1)-C(1)	1.852(4)
P(1)-C(11)	1.856(4)
O(1)-Li(1)	1.877(6)
C(1)-C(5)	1.506(5)
C(1)-C(2)	1.525(5)
C(1)-C(6)	1.557(5)
C(2)-C(3)	1.338(6)
C(2)-C(7)	1.509(5)
C(3)-C(4)	1.490(6)
C(3)-C(8)	1.506(5)
C(4)-C(5)	1.341(5)
C(4)-C(9)	1.486(6)
C(5)-C(10)	1.531(6)
C(11)-C(15)	1.520(5)
C(11)-C(12)	1.526(5)
C(11)-C(16)	1.529(6)
C(12)-C(13)	1.354(5)
C(12)-C(17)	1.482(5)
C(13)-C(14)	1.463(5)
C(13)-C(18)	1.505(5)
C(14)-C(15)	1.342(5)
C(14)-C(19)	1.517(5)
C(15)-C(20)	1.506(5)
Li(1)-N(1)	1.988(7)
Li(1)-N(2)#1	2.019(7)
Li(1)-N(2)	2.476(6)
Li(1)-Li(1)#1	2.923(12)
P(2)-C(22)	1.748(4)

P(2)-C(21)	1.750(4)
C(21)-N(1)	1.348(5)
C(21)-Si(1)	1.860(4)
N(1)-N(2)	1.372(4)
N(2)-C(22)	1.358(4)
N(2)-Li(1)#1	2.019(7)
C(22)-Si(2)	1.857(4)
Si(1)-C(25)	1.856(4)
Si(1)-C(23)	1.860(5)
Si(1)-C(24)	1.866(4)
Si(2)-C(28)	1.851(4)
Si(2)-C(27)	1.872(4)
Si(2)-C(26)	1.872(4)
O(1)-P(1)-C(1)	111.56(17)
O(1)-P(1)-C(11)	110.46(16)
C(1)-P(1)-C(11)	117.15(17)
O(1)-P(1)-Cl(1)	107.94(11)
C(1)-P(1)-Cl(1)	104.22(13)
C(11)-P(1)-Cl(1)	104.69(14)
P(1)-O(1)-Li(1)	144.0(2)
C(5)-C(1)-C(2)	103.9(3)
C(5)-C(1)-C(6)	111.8(3)
C(2)-C(1)-C(6)	112.6(3)
C(5)-C(1)-P(1)	107.0(2)
C(2)-C(1)-P(1)	115.0(3)
C(6)-C(1)-P(1)	106.5(3)
C(3)-C(2)-C(7)	127.0(4)
C(3)-C(2)-C(1)	107.8(3)
C(7)-C(2)-C(1)	124.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)	110.3(3)

## 7 Kristallographischer Anhang

C(2)-C(3)-C(8)	128.0(4)
C(4)-C(3)-C(8)	121.6(4)
C(5)-C(4)-C(9)	128.0(4)
C(5)-C(4)-C(3)	108.8(4)
C(9)-C(4)-C(3)	123.3(4)
C(4)-C(5)-C(1)	109.2(3)
C(4)-C(5)-C(10)	127.5(4)
C(1)-C(5)-C(10)	123.1(3)
C(15)-C(11)-C(12)	103.1(3)
C(15)-C(11)-C(16)	112.1(3)
C(12)-C(11)-C(16)	111.2(3)
C(15)-C(11)-P(1)	113.9(2)
C(12)-C(11)-P(1)	108.1(3)
C(16)-C(11)-P(1)	108.4(3)
C(13)-C(12)-C(17)	127.2(4)
C(13)-C(12)-C(11)	108.3(3)
C(17)-C(12)-C(11)	124.0(3)
C(12)-C(13)-C(14)	109.7(3)
C(12)-C(13)-C(18)	126.5(4)
C(14)-C(13)-C(18)	123.7(3)
C(15)-C(14)-C(13)	110.3(3)
C(15)-C(14)-C(19)	126.6(4)
C(13)-C(14)-C(19)	123.0(4)
C(14)-C(15)-C(20)	127.5(4)
C(14)-C(15)-C(11)	108.6(3)
C(20)-C(15)-C(11)	123.7(3)
O(1)-Li(1)-N(1)	119.1(3)
O(1)-Li(1)-N(2)#1	114.5(3)
N(1)-Li(1)-N(2)#1	121.5(3)
O(1)-Li(1)-N(2)	118.5(3)
N(1)-Li(1)-N(2)	33.58(14)
N(2)#1-Li(1)-N(2)	99.6(2)
O(1)-Li(1)-Li(1)#1	133.6(4)

N(1)-Li(1)-Li(1)#1	69.9(2)
N(2)#1-Li(1)-Li(1)#1	56.6(2)
N(2)-Li(1)-Li(1)#1	42.94(17)
C(22)-P(2)-C(21)	87.90(18)
N(1)-C(21)-P(2)	113.2(3)
N(1)-C(21)-Si(1)	120.7(3)
P(2)-C(21)-Si(1)	126.2(2)
C(21)-N(1)-N(2)	113.2(3)
C(21)-N(1)-Li(1)	143.9(3)
N(2)-N(1)-Li(1)	93.1(3)
C(22)-N(2)-N(1)	112.7(3)
C(22)-N(2)-Li(1)#1	124.1(3)
N(1)-N(2)-Li(1)#1	117.2(3)
C(22)-N(2)-Li(1)	153.6(3)
N(1)-N(2)-Li(1)	53.3(2)
Li(1)#1-N(2)-Li(1)	80.4(2)
N(2)-C(22)-P(2)	113.0(3)
N(2)-C(22)-Si(2)	120.8(3)
P(2)-C(22)-Si(2)	126.0(2)
C(25)-Si(1)-C(23)	110.4(2)
C(25)-Si(1)-C(21)	109.70(18)
C(23)-Si(1)-C(21)	107.34(19)
C(25)-Si(1)-C(24)	108.5(2)
C(23)-Si(1)-C(24)	109.4(2)
C(21)-Si(1)-C(24)	111.50(18)
C(28)-Si(2)-C(22)	110.45(19)
C(28)-Si(2)-C(27)	107.5(2)
C(22)-Si(2)-C(27)	109.67(18)
C(28)-Si(2)-C(26)	107.7(2)
C(22)-Si(2)-C(26)	109.07(18)
C(27)-Si(2)-C(26)	112.4(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y+1,-z+1



**Table 4.** Torsion angles [deg] for 68.

C(1)-P(1)-O(1)-Li(1)	68.1(5)
C(11)-P(1)-O(1)-Li(1)	-159.7(4)
Cl(1)-P(1)-O(1)-Li(1)	-45.8(5)
O(1)-P(1)-C(1)-C(5)	75.2(3)
C(11)-P(1)-C(1)-C(5)	-53.5(3)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(5)	-168.6(2)
O(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-170.0(2)
C(11)-P(1)-C(1)-C(2)	61.3(3)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-53.8(3)
O(1)-P(1)-C(1)-C(6)	-44.5(3)
C(11)-P(1)-C(1)-C(6)	-173.2(3)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(6)	71.7(3)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	1.8(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	123.1(4)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-114.7(3)
C(5)-C(1)-C(2)-C(7)	-170.5(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-49.3(5)
P(1)-C(1)-C(2)-C(7)	72.9(4)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	171.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.1(4)
C(7)-C(2)-C(3)-C(8)	-6.6(7)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	-178.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.2(5)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	177.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-179.2(4)
C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	-1.4(6)
C(9)-C(4)-C(5)-C(1)	-179.7(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	1.4(4)
C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	4.5(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-174.5(4)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-2.0(4)
C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	-123.7(4)
P(1)-C(1)-C(5)-C(4)	120.1(3)
C(2)-C(1)-C(5)-C(10)	174.1(3)
C(6)-C(1)-C(5)-C(10)	52.4(5)
P(1)-C(1)-C(5)-C(10)	-63.8(4)
O(1)-P(1)-C(11)-C(15)	-168.1(3)
C(1)-P(1)-C(11)-C(15)	-38.9(4)

Cl(1)-P(1)-C(11)-C(15)	76.0(3)
O(1)-P(1)-C(11)-C(12)	-54.2(3)
C(1)-P(1)-C(11)-C(12)	75.0(3)
Cl(1)-P(1)-C(11)-C(12)	-170.1(2)
O(1)-P(1)-C(11)-C(16)	66.5(3)
C(1)-P(1)-C(11)-C(16)	-164.3(3)
Cl(1)-P(1)-C(11)-C(16)	-49.5(3)
C(15)-C(11)-C(12)-C(13)	0.7(4)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	121.0(3)
P(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-120.2(3)
C(15)-C(11)-C(12)-C(17)	-171.7(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	-51.4(5)
P(1)-C(11)-C(12)-C(17)	67.5(4)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	171.8(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.3(4)
C(17)-C(12)-C(13)-C(18)	-5.4(7)
C(11)-C(12)-C(13)-C(18)	-177.4(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.3(5)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	176.9(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(19)	-177.5(3)
C(18)-C(13)-C(14)-C(19)	-0.2(6)
C(13)-C(14)-C(15)-C(20)	-174.4(4)
C(19)-C(14)-C(15)-C(20)	2.6(7)
C(13)-C(14)-C(15)-C(11)	0.8(4)
C(19)-C(14)-C(15)-C(11)	177.8(3)
C(12)-C(11)-C(15)-C(14)	-0.9(4)
C(16)-C(11)-C(15)-C(14)	-120.6(4)
P(1)-C(11)-C(15)-C(14)	116.0(3)
C(12)-C(11)-C(15)-C(20)	174.5(4)
C(16)-C(11)-C(15)-C(20)	54.9(5)
P(1)-C(11)-C(15)-C(20)	-68.6(4)
P(1)-O(1)-Li(1)-N(1)	37.0(7)
P(1)-O(1)-Li(1)-N(2)#1	-118.5(4)
P(1)-O(1)-Li(1)-N(2)	-1.5(7)
P(1)-O(1)-Li(1)-Li(1)#1	-52.2(8)
C(22)-P(2)-C(21)-N(1)	0.0(3)
C(22)-P(2)-C(21)-Si(1)	179.4(3)
P(2)-C(21)-N(1)-N(2)	0.3(4)

Si(1)-C(21)-N(1)-N(2)	-179.1(2)
P(2)-C(21)-N(1)-Li(1)	-133.1(4)
Si(1)-C(21)-N(1)-Li(1)	47.4(6)
O(1)-Li(1)-N(1)-C(21)	39.5(7)
N(2)#1-Li(1)-N(1)-C(21)	-166.8(4)
N(2)-Li(1)-N(1)-C(21)	138.0(5)
Li(1)#1-Li(1)-N(1)-C(21)	169.0(4)
O(1)-Li(1)-N(1)-N(2)	-98.6(4)
N(2)#1-Li(1)-N(1)-N(2)	55.2(4)
Li(1)#1-Li(1)-N(1)-N(2)	31.0(3)
C(21)-N(1)-N(2)-C(22)	-0.5(4)
Li(1)-N(1)-N(2)-C(22)	154.1(3)
C(21)-N(1)-N(2)-Li(1)#1	153.5(3)
Li(1)-N(1)-N(2)-Li(1)#1	-51.9(4)
C(21)-N(1)-N(2)-Li(1)	-154.6(4)
O(1)-Li(1)-N(2)-C(22)	35.3(8)
N(1)-Li(1)-N(2)-C(22)	-65.2(7)
N(2)#1-Li(1)-N(2)-C(22)	160.0(6)
Li(1)#1-Li(1)-N(2)-C(22)	160.0(6)
O(1)-Li(1)-N(2)-N(1)	100.5(4)
N(2)#1-Li(1)-N(2)-N(1)	-134.8(4)
Li(1)#1-Li(1)-N(2)-N(1)	-134.8(4)
O(1)-Li(1)-N(2)-Li(1)#1	-124.7(5)

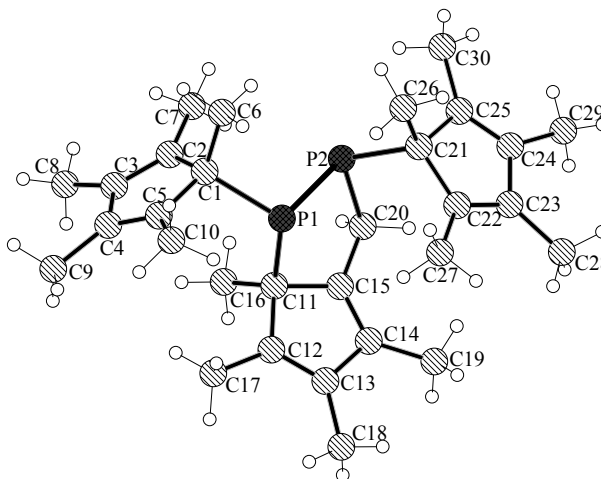
N(1)-Li(1)-N(2)-Li(1)#1	134.8(4)
N(2)#1-Li(1)-N(2)-Li(1)#1	0.0
N(1)-N(2)-C(22)-P(2)	0.5(4)
Li(1)#1-N(2)-C(22)-P(2)	-151.4(3)
Li(1)-N(2)-C(22)-P(2)	52.7(7)
N(1)-N(2)-C(22)-Si(2)	-175.6(2)
Li(1)#1-N(2)-C(22)-Si(2)	32.4(5)
Li(1)-N(2)-C(22)-Si(2)	-123.5(6)
C(21)-P(2)-C(22)-N(2)	-0.3(3)
C(21)-P(2)-C(22)-Si(2)	175.6(3)
N(1)-C(21)-Si(1)-C(25)	60.0(3)
P(2)-C(21)-Si(1)-C(25)	-119.4(3)
N(1)-C(21)-Si(1)-C(23)	179.9(3)
P(2)-C(21)-Si(1)-C(23)	0.6(3)
N(1)-C(21)-Si(1)-C(24)	-60.3(4)
P(2)-C(21)-Si(1)-C(24)	120.4(3)
N(2)-C(22)-Si(2)-C(28)	103.9(3)
P(2)-C(22)-Si(2)-C(28)	-71.7(3)
N(2)-C(22)-Si(2)-C(27)	-14.4(4)
P(2)-C(22)-Si(2)-C(27)	170.0(2)
N(2)-C(22)-Si(2)-C(26)	-137.9(3)
P(2)-C(22)-Si(2)-C(26)	46.5(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y+1,-z+1

## Bicyclo[3.3.0]-1,2-pentamethylcyclopentadienyl-3,4,5,6-tetramethyl-1,2 $\lambda^3$ -diphospha-octa-4,6-dien (86)

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for 86.

Identification code	nk136
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	466.59
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoK $\alpha$ )



Crystal system, space group	Trilcinic, P-1 (No.2)	
Unit cell dimensions	a = 8.1806(9) Å	alpha = 78.335(6) deg.
	b = 8.5484(7) Å	beta = 81.188(5) deg.
	c = 20.232(2) Å	gamma = 80.209(6) deg.
Volume	1355.0(2) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.144 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.176 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	508	
Crystal size	0.40 x 0.15 x 0.08 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
Theta range for data collection	2.91 to 25.00 deg.	
Limiting indices	-7<=h<=9, -10<=k<=10, -24<=l<=22	
Reflections collected / unique	8819 / 4646 [R(int) = 0.0349]	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4646 / 0 / 303	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.977	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1060	
R indices (all data)	R1 = 0.0707, wR2 = 0.1132	
Largest diff. peak and hole	0.295 and -0.257 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table 2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for 86.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	6233(1)	6074(1)	2295(1)	20(1)
P(2)	5639(1)	3551(1)	2619(1)	23(1)
C(1)	7980(3)	5900(2)	1552(1)	22(1)
C(2)	7676(3)	5236(2)	956(1)	22(1)
C(3)	7669(3)	6416(3)	403(1)	25(1)
C(4)	7971(3)	7916(2)	586(1)	22(1)
C(5)	8217(3)	7633(2)	1242(1)	21(1)
C(6)	9502(3)	4933(2)	1889(1)	25(1)
C(7)	7529(3)	3494(2)	972(1)	34(1)

C(8)	7382(4)	6306(3)	-299(1)	40(1)
C(9)	7922(3)	9485(3)	85(1)	37(1)
C(10)	8716(3)	8744(2)	1640(1)	28(1)
C(11)	4144(3)	6926(2)	1972(1)	20(1)
C(12)	3571(3)	8653(2)	2085(1)	22(1)
C(13)	2287(3)	8677(2)	2581(1)	25(1)
C(14)	1933(3)	7011(3)	2851(1)	23(1)
C(15)	2998(3)	5995(2)	2510(1)	21(1)
C(16)	3886(3)	6766(2)	1254(1)	25(1)
C(17)	4307(3)	10076(2)	1652(1)	31(1)
C(18)	1289(3)	10130(3)	2831(1)	34(1)
C(19)	590(3)	6609(3)	3426(1)	32(1)
C(20)	3335(3)	4192(2)	2604(1)	24(1)
C(21)	5809(3)	3049(2)	3575(1)	23(1)
C(22)	4577(3)	4051(2)	4011(1)	23(1)
C(23)	3451(3)	3131(3)	4377(1)	26(1)
C(24)	3858(3)	1491(2)	4221(1)	26(1)
C(25)	5241(3)	1395(2)	3775(1)	25(1)
C(26)	7634(3)	3043(3)	3671(1)	29(1)
C(27)	4727(3)	5756(2)	4055(1)	30(1)
C(28)	2000(3)	3602(3)	4885(1)	38(1)
C(29)	2843(3)	164(3)	4556(1)	39(1)
C(30)	6158(4)	-57(2)	3498(1)	37(1)

**Table 3.** Bond lengths [Å] and angles [deg] for 86.

P(1)-C(11)	1.899(2)
P(1)-C(1)	1.918(2)
P(1)-P(2)	2.2382(7)
P(2)-C(20)	1.874(2)
P(2)-C(21)	1.917(2)
C(1)-C(2)	1.503(3)
C(1)-C(5)	1.519(3)
C(1)-C(6)	1.542(3)
C(2)-C(3)	1.347(3)
C(2)-C(7)	1.508(3)
C(3)-C(4)	1.473(3)
C(3)-C(8)	1.497(3)

C(4)-C(5)	1.341(3)
C(4)-C(9)	1.508(3)
C(5)-C(10)	1.502(3)
C(11)-C(15)	1.513(3)
C(11)-C(12)	1.523(3)
C(11)-C(16)	1.535(3)
C(12)-C(13)	1.338(3)
C(12)-C(17)	1.506(3)
C(13)-C(14)	1.479(3)
C(13)-C(18)	1.499(3)
C(14)-C(15)	1.338(3)
C(14)-C(19)	1.501(3)

C(15)-C(20)	1.497(3)
C(21)-C(22)	1.505(3)
C(21)-C(25)	1.521(3)
C(21)-C(26)	1.533(3)
C(22)-C(23)	1.348(3)
C(22)-C(27)	1.505(3)
C(23)-C(24)	1.471(3)
C(23)-C(28)	1.503(3)
C(24)-C(25)	1.337(3)
C(24)-C(29)	1.507(3)
C(25)-C(30)	1.501(3)
C(11)-P(1)-C(1)	110.93(10)
C(11)-P(1)-P(2)	94.63(7)
C(1)-P(1)-P(2)	103.22(7)
C(20)-P(2)-C(21)	102.06(11)
C(20)-P(2)-P(1)	93.53(6)
C(21)-P(2)-P(1)	104.61(7)
C(2)-C(1)-C(5)	103.04(16)
C(2)-C(1)-C(6)	112.28(18)
C(5)-C(1)-C(6)	112.97(19)
C(2)-C(1)-P(1)	119.32(16)
C(5)-C(1)-P(1)	104.73(14)
C(6)-C(1)-P(1)	104.50(14)
C(3)-C(2)-C(1)	109.13(18)
C(3)-C(2)-C(7)	126.0(2)
C(1)-C(2)-C(7)	124.74(18)
C(2)-C(3)-C(4)	109.5(2)
C(2)-C(3)-C(8)	127.5(2)
C(4)-C(3)-C(8)	123.02(19)
C(5)-C(4)-C(3)	109.30(18)
C(5)-C(4)-C(9)	128.6(2)
C(3)-C(4)-C(9)	122.1(2)
C(4)-C(5)-C(10)	128.69(19)
C(4)-C(5)-C(1)	108.93(19)
C(10)-C(5)-C(1)	122.34(18)
C(15)-C(11)-C(12)	102.06(18)
C(15)-C(11)-C(16)	111.40(18)

C(12)-C(11)-C(16)	110.55(17)
C(15)-C(11)-P(1)	100.05(13)
C(12)-C(11)-P(1)	111.62(15)
C(16)-C(11)-P(1)	119.33(16)
C(13)-C(12)-C(17)	127.5(2)
C(13)-C(12)-C(11)	109.44(18)
C(17)-C(12)-C(11)	122.9(2)
C(12)-C(13)-C(14)	109.42(19)
C(12)-C(13)-C(18)	127.2(2)
C(14)-C(13)-C(18)	123.4(2)
C(15)-C(14)-C(13)	109.0(2)
C(15)-C(14)-C(19)	127.9(2)
C(13)-C(14)-C(19)	123.0(2)
C(14)-C(15)-C(20)	132.6(2)
C(14)-C(15)-C(11)	109.99(18)
C(20)-C(15)-C(11)	117.1(2)
C(15)-C(20)-P(2)	108.23(15)
C(22)-C(21)-C(25)	103.08(18)
C(22)-C(21)-C(26)	113.4(2)
C(25)-C(21)-C(26)	113.92(18)
C(22)-C(21)-P(2)	116.07(15)
C(25)-C(21)-P(2)	102.03(15)
C(26)-C(21)-P(2)	107.87(15)
C(23)-C(22)-C(21)	108.92(19)
C(23)-C(22)-C(27)	127.4(2)
C(21)-C(22)-C(27)	123.5(2)
C(22)-C(23)-C(24)	109.4(2)
C(22)-C(23)-C(28)	128.1(2)
C(24)-C(23)-C(28)	122.4(2)
C(25)-C(24)-C(23)	109.67(19)
C(25)-C(24)-C(29)	127.8(2)
C(23)-C(24)-C(29)	122.5(2)
C(24)-C(25)-C(30)	128.3(2)
C(24)-C(25)-C(21)	108.80(19)
C(30)-C(25)-C(21)	122.9(2)

**Table 4.** Torsion angles [deg] for 86.

C(11)-P(1)-P(2)-C(20)	-16.99(10)
C(1)-P(1)-P(2)-C(20)	-129.77(11)
C(11)-P(1)-P(2)-C(21)	-120.43(10)
C(1)-P(1)-P(2)-C(21)	126.79(10)
C(11)-P(1)-C(1)-C(2)	-44.01(18)
P(2)-P(1)-C(1)-C(2)	56.29(16)
C(11)-P(1)-C(1)-C(5)	70.53(16)
P(2)-P(1)-C(1)-C(5)	170.82(13)
C(11)-P(1)-C(1)-C(6)	-170.47(13)
P(2)-P(1)-C(1)-C(6)	-70.18(14)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.3(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-124.1(2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	113.17(19)
C(5)-C(1)-C(2)-C(7)	173.7(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	51.9(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(7)	-70.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.3(3)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-175.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	-178.8(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(8)	5.3(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	2.1(3)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-175.9(2)
C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	3.3(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	174.1(2)
C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-8.1(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	-3.6(3)
C(9)-C(4)-C(5)-C(1)	174.2(2)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	3.6(2)
C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	125.0(2)
P(1)-C(1)-C(5)-C(4)	-121.91(18)
C(2)-C(1)-C(5)-C(10)	-174.2(2)
C(6)-C(1)-C(5)-C(10)	-52.9(3)
P(1)-C(1)-C(5)-C(10)	60.3(2)
C(1)-P(1)-C(11)-C(15)	144.85(13)
P(2)-P(1)-C(11)-C(15)	38.79(13)
C(1)-P(1)-C(11)-C(12)	-107.78(16)
P(2)-P(1)-C(11)-C(12)	146.16(14)

C(1)-P(1)-C(11)-C(16)	23.21(18)
P(2)-P(1)-C(11)-C(16)	-82.85(15)
C(15)-C(11)-C(12)-C(13)	-2.1(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	116.5(2)
P(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-108.1(2)
C(15)-C(11)-C(12)-C(17)	-178.1(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	-59.5(3)
P(1)-C(11)-C(12)-C(17)	75.9(2)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	177.5(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.7(3)
C(17)-C(12)-C(13)-C(18)	-0.8(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(18)	-176.6(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.6(3)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	177.8(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(19)	178.5(2)
C(18)-C(13)-C(14)-C(19)	-3.1(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(20)	173.0(2)
C(19)-C(14)-C(15)-C(20)	-6.1(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(11)	-0.8(3)
C(19)-C(14)-C(15)-C(11)	-179.8(2)
C(12)-C(11)-C(15)-C(14)	1.7(2)
C(16)-C(11)-C(15)-C(14)	-116.3(2)
P(1)-C(11)-C(15)-C(14)	116.56(18)
C(12)-C(11)-C(15)-C(20)	-173.18(18)
C(16)-C(11)-C(15)-C(20)	68.8(2)
P(1)-C(11)-C(15)-C(20)	-58.3(2)
C(14)-C(15)-C(20)-P(2)	-128.1(3)
C(11)-C(15)-C(20)-P(2)	45.4(2)
C(21)-P(2)-C(20)-C(15)	96.24(16)
P(1)-P(2)-C(20)-C(15)	-9.51(15)
C(20)-P(2)-C(21)-C(22)	-33.10(18)
P(1)-P(2)-C(21)-C(22)	63.83(17)
C(20)-P(2)-C(21)-C(25)	78.11(16)
P(1)-P(2)-C(21)-C(25)	175.05(13)
C(20)-P(2)-C(21)-C(26)	-161.61(14)
P(1)-P(2)-C(21)-C(26)	-64.67(14)
C(25)-C(21)-C(22)-C(23)	-2.2(2)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-125.9(2)

P(2)-C(21)-C(22)-C(23)	108.39(19)
C(25)-C(21)-C(22)-C(27)	173.0(2)
C(26)-C(21)-C(22)-C(27)	49.3(3)
P(2)-C(21)-C(22)-C(27)	-76.4(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.7(3)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	-174.2(2)
C(21)-C(22)-C(23)-C(28)	179.4(2)
C(27)-C(22)-C(23)-C(28)	4.4(4)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	1.3(3)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-177.4(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(29)	179.2(2)
C(28)-C(23)-C(24)-C(29)	0.5(4)

C(23)-C(24)-C(25)-C(30)	176.9(2)
C(29)-C(24)-C(25)-C(30)	-0.9(4)
C(23)-C(24)-C(25)-C(21)	-2.7(3)
C(29)-C(24)-C(25)-C(21)	179.5(2)
C(22)-C(21)-C(25)-C(24)	3.0(2)
C(26)-C(21)-C(25)-C(24)	126.4(2)
P(2)-C(21)-C(25)-C(24)	-117.69(18)
C(22)-C(21)-C(25)-C(30)	-176.6(2)
C(26)-C(21)-C(25)-C(30)	-53.3(3)
P(2)-C(21)-C(25)-C(30)	62.7(2)

## 8 Literatur

- <sup>1</sup> Name 1952 von Whiting geprägt. Abgeleitet von *Ferrocen* (*ferro* = Eisen; *acene* = linear-kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Anthracen)
- <sup>2</sup> W. A. Wojtczak, P. F. Fleig, M. J. Hampden-Smith, *Adv. Organometal. Chem.* **1996**, *40*, 215 - 340.
- <sup>3</sup> M. Bochmann, D. M. Dawson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2371 - 2373.
- <sup>4</sup> J. Falbe, M. Regitz: Römpp, „Chemie Lexikon“, Thieme Verlag Stuttgart, New York **1992**, 837.
- <sup>5</sup> Beilstein E IV, **5**, 377.
- <sup>6</sup> E. Loyd, „Carbocyclic Non-benzoid Aromatic Compounds“, 55.
- <sup>7</sup> A. Morrison, U. Boyd, „Lehrbuch der organischen Chemie“ 3. Auflage **1974**, Verlag Chemie, Weinheim.
- <sup>8</sup> T. Chen, H. H. Günthard, *Chem. Phys.* **1985**, *97*, 187.
- <sup>9</sup> L. Yu, J. M. Williamson, T. A. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 431 - 433.
- <sup>10</sup> A. G. Davies, J. Lusztyk, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1981**, *2*, 692 - 696.
- <sup>11</sup> M. Regitz, B. Giese, „Methoden der organischen Chemie“ (Houben-Weyl) **1989**, Bd. E19a, Thieme Verlag, Stuttgart.
- <sup>12</sup> K. Ziegler, B. Schnell, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *445*, 266.
- <sup>13</sup> A. A. Kuznetsov, S. N. Novikov, A. N. Pravednikov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1979**, *2*, 297.
- <sup>14</sup> W. Kieslich, H. Kurreck, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4328 - 4335.
- <sup>15</sup> W. Broser, P. Siegel, H. Kurrek, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 69 - 83.
- <sup>16</sup> H. Sitzmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1027 - 1029.
- <sup>17</sup> N. Jux, K. Holczer, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2116 - 2120.
- <sup>18</sup> R. Breslow, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5349 - 5350.
- <sup>19</sup> M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neil, R. Breslow, J. M. Hoffman, C. Perchonok, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017 - 3018.
- <sup>20</sup> R. Breslow, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5349 - 5350.
- <sup>21</sup> M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neil, R. Breslow, J. M. Hoffman, C. Perchonok, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017 - 3018.
- <sup>22</sup> J. B. Lambert, L. Lin, V. Rassolov, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1487 - 1489.
- <sup>23</sup> J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Nature* **1953**, *171*, 121.



- <sup>24</sup> T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- <sup>25</sup> J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 68.
- <sup>26</sup> R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, 16, 3855 - 3858.
- <sup>27</sup> P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 217 - 295.
- <sup>28</sup> P. Jutzi, N. Burford, *Metallocenes Vol. 1: Synthesis, Reactivity, Application*, A. Togni, R. L. Halterman, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**, 3 - 54.
- <sup>29</sup> P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969 - 990.
- <sup>30</sup> P. Jutzi, *Chem. In Unserer Zeit* **1999**, 33, 342 - 353.
- <sup>31</sup> J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1992**, 160, 96 - 145.
- <sup>32</sup> L. DeVries, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1838.
- <sup>33</sup> Ch. Elschenbroich, A. Salzer, „Organometallchemie“, **1990**, Teubner Verlag, Stuttgart.
- <sup>34</sup> P. Jutzi, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1978**, 26, 422 - 424.
- <sup>35</sup> C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1187 - 1199.
- <sup>36</sup> S. Alexandratos, A. Streitwieser Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7959 - 7962.
- <sup>37</sup> S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 17 - 66.
- <sup>38</sup> R. Zerger, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 7 - 17.
- <sup>39</sup> T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023 - 1036.
- <sup>40</sup> S. Harder, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1357 - 1359.
- <sup>41</sup> E. D. Jemmis, P. von Raguè Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4781 - 4788.
- <sup>42</sup> K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, 18, 1 - 7.
- <sup>43</sup> P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammel, *Science*, **2004**, 305, 849 - 851.
- <sup>44</sup> W. W. Schoeller, O. Friedrich, A. Sundermann, A. Rozhenko, *Organometallics* **1999**, 18, 2099 - 2106.
- <sup>45</sup> D. R. Armstrong, M. J. Duer, M. G. Davidson, D. Moncrieff, C. A. Russel, C. Stourton, A. Steiner, D. Stahlke, D. S. Wright, *Organometallics* **1997**, 16, 3340 - 3351.
- <sup>46</sup> P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 189, 1 - 17.
- <sup>47</sup> J. Bytheway, R. J. Gillespie, T.-H. Tang, R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2407 - 2414.
- <sup>48</sup> T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, 12, 3385 - 3386.
- <sup>49</sup> M. L. Hays, T. P. Hanusa, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 40, 117 - 170.

- <sup>50</sup> C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 291 - 393.
- <sup>51</sup> D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. D. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 894 - 896.
- <sup>52</sup> O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. M. Churchill, K. Faegri, Jr., I. C. Fettingern, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, 8, 346.
- <sup>53</sup> G. Igel-Mann, C. Feller, H. J. Flad, A. Savin, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1989**, 68, 209.
- <sup>54</sup> C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5924.
- <sup>55</sup> *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente*, Hrsg.: B. Krebs et al, VCH, Weinheim, **1991**.
- <sup>56</sup> C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141 - 161.
- <sup>57</sup> P. Jutzi, W. Seffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 563.
- <sup>58</sup> S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1830 - 1832.
- <sup>59</sup> Der Begriff "Supersandwich" wird für die endlose Abfolge von -Element-Cp-Element-Cp- genutzt.
- <sup>60</sup> P. Jutzi, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* Teil 1, Hrsg.: Z. Rappoport und Y. Apeloig, Wiley, **1998**, Bd. 2, 2129.
- <sup>61</sup> D. R. Armstrong, R. Herbst-Irmer, A. Kuhn, D. Moncrieff, M. A. Paver, C. A. Russel, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1807 - 1809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1774 - 1776.
- <sup>62</sup> D. R. Armstrong, A. J. Edwards, D. Moncrieff, M. A. Paver, P. R. Raithby, M. A. Rennie, C. A. Russel, D. S. Wright, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 927 - 928.
- <sup>63</sup> S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 101-103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 97 - 99.
- <sup>64</sup> P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 164.
- <sup>65</sup> P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1629 - 1639.
- <sup>66</sup> B. Wrackmeyer, A. Sebald, L. H. Merwin, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, 260 - 263.
- <sup>67</sup> C. Panattoni, G. Bombieri, U. Croatto, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 823 - 826.
- <sup>68</sup> L. Fernholt, A. Haaland, P. Jutzi, F. X. Kohl, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **1984**, A38, 211 - 216.
- <sup>69</sup> P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 757 - 769.

- <sup>70</sup> J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 925 - 927.
- <sup>71</sup> M. Grenz, E. Hahn, W.-W. du Mont, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 69-70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 61 - 62.
- <sup>72</sup> J. Almlöf, L. Fernholt, K. Faegri, Jr., A. Haaland, B. E. R. Schilling, R. Seip, K. Taugbol, *Acta Chem. Scand.* **1983**, A37, 131 - 140.
- <sup>73</sup> A. Almenningen, A. Haaland, T. J. Motzfeld, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 97 - 104.
- <sup>74</sup> H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 773.
- <sup>75</sup> H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, M. J. Heeg, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2656 - 2667.
- <sup>76</sup> S. P. Constantin, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, G. M. J. De Lima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1101 - 1102.
- <sup>77</sup> S. P. Constantin, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, *Organometallics* **1996**, 15, 3905 - 3906.
- <sup>78</sup> H. Sitzmann, R. Boese, P. Stellberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 751 - 755.
- <sup>79</sup> M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4259 - 4261.
- <sup>80</sup> D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1995**, 14, 11 - 13.
- <sup>81</sup> M. A. Beswick, N. L. Cromhout, C. N. Harmer, P. R. Raithby, C. A. Russel, J. S. B. Smith, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1977 - 1978.
- <sup>82</sup> M. Birkhahn, P. Krommes, W. Massa, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 161 - 167.
- <sup>83</sup> J. Lorberth, W. Massa, S. Wocadlo, I. Sarraje, S.-H. Shin, X.-W. Li, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 149 - 152.
- <sup>84</sup> H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1335 - 1342.
- <sup>85</sup> H. Sitzmann, Y. Ehleiter, G. Wolmershäuser, A. Ecker, C. Üffing, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 209 - 213.
- <sup>86</sup> H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 398.
- <sup>87</sup> P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krüger, H.-J. Kraus, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 244-245; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 250.
- <sup>88</sup> A. J. Bard, A. H. Cowley, J. K. Leland, G. J. N. Thomas, N. C. Norman, P. Jutzi, C. P. Morley, E. Schlüter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1303 - 1307.

- <sup>89</sup> C. M. Bates, C. P. Morley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 489, C60 - C61.
- <sup>90</sup> J. Wessel, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2565-2567; , *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2376 - 2377.
- <sup>91</sup> J. T. Lee, H. F. Schaefer, III, E. A. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7239 - 7243.
- <sup>92</sup> J. Ebels, Dissertation Universität Bonn **1997**.
- <sup>93</sup> H. M. Schiffner, Dissertation Universität Bonn **1991**.
- <sup>94</sup> R. W. Kopp, A. C. Bond, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3042 - 3050.
- <sup>95</sup> A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 367 - 397.
- <sup>96</sup> H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 766 - 767.
- <sup>97</sup> H. Bock, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3552 - 3572.
- <sup>98</sup> J. Radsek, Diplomarbeit Universität Bonn **1993**.
- <sup>99</sup> S. Brownridge, H. D. B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 397 - 481.
- <sup>100</sup> R. Mews, E. Lork, P. G. Watson, B. Görtler, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 277 - 320.
- <sup>101</sup> E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391 - 1434.
- <sup>102</sup> C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 133 - 139.
- <sup>103</sup> S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927 - 942.
- <sup>104</sup> Z. Xu, B.-M. Wu, T. C. W. Mak, J. Manning, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1213 - 1217.
- <sup>105</sup> B. T. King, Z. Janousek, B. Gruner, M. Trammell, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3313 - 3314.
- <sup>106</sup> B. T. King, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 1001 - 1007.
- <sup>107</sup> S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 89, 65 - 71.
- <sup>108</sup> Z. Xie, C. W. Tsang, E. Tung-Po Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6444 - 6451.
- <sup>109</sup> Z. Xie, C. W. Tsang, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 197 - 204.
- <sup>110</sup> I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490 - 502.
- <sup>111</sup> I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluor. Chem.* **2001**, 112, 83 - 88.
- <sup>112</sup> S. G. Baxter, A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5572 - 5573.
- <sup>113</sup> A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2074 - 2075.

- <sup>114</sup> A. F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1985**.
- <sup>115</sup> P. Rademacher, „Strukturen organischer Moleküle“, Physikal. Org. Chemie, VCH, Bd. 2.
- <sup>116</sup> D. Gudat, H. M. Schiffner, M. Nieger, D. Stalke, A. J. Blake, H. Grondey, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8857 - 8862.
- <sup>117</sup> D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 693 - 700.
- <sup>118</sup> Pers. Mitteilung Prof. Dr. W. Schoeller.
- <sup>119</sup> P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983 – 996.
- <sup>120</sup> R. Benn, H. Grondey, G. Erker, R. Aul, R. Nolte, *Organometallics* **1990**, *9*, 2493 – 2497.
- <sup>121</sup> Die Hauptachsenwerte der chemischen Verschiebung werden nach Frequenzen sortiert ( $\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$ ), dann definiert sich die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}} = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}) / 3$ . Anisotropie  $\delta_{\text{aniso}}$  und Asymmetrie  $\eta$  lassen sich berechnen, wenn bzgl. der Differenz zum isotropen Wert sortiert  $|\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}| > |\delta_{xx} - \delta_{\text{iso}}| > |\delta_{yy} - \delta_{\text{iso}}|$  und dann  $\delta_{\text{aniso}} = \delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}$  und  $\eta = \delta_{yy} - \delta_{xx} / \delta_{\text{aniso}}$  berechnet wird.
- <sup>122</sup> K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parté, „A Computer Program for Calculating X-Ray and Neutron Powder Patterns“, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 73 - 74.
- <sup>123</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1987**.
- <sup>124</sup> M. A. Freitas, C. L. Hendrickson, A. G. Marshall, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 1639 - 1642.
- <sup>125</sup> G. Schmitt, S. Ozman, *Chem.-Ztg.* **1976**, *100*, 143.
- <sup>126</sup> F. H. Koehler, K. H. Doll, E. Fladerer, W.A. Geike, *Transition Met. Chem.* **1981**, *6*, 126.
- <sup>127</sup> T. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 915 - 916.
- <sup>128</sup> G. Märkl, K. M. Raab, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1077 - 1079.
- <sup>129</sup> E. Fuchs, B. Breit, H. Heydt, W. Schoeller, T. Busch, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2843 – 2855.
- <sup>130</sup> pers. Mitteilung Jörg Ebels.
- <sup>131</sup> M. F. Ansell, J. E. Emmett, B. E. Grimwood, *J. Chem. Soc. (C); EN*; **1969**, 141 - 145.
- <sup>132</sup> M. A. Baig, D. V. Banthorpe, G. Carr, D. Whittaker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**, 1981 - 1985.
- <sup>133</sup> M. Regitz, Diazoalkane; Georg Thieme Verlag; Stuttgart, **1977**.
- <sup>134</sup> M. Regitz, G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *97*, 71 – 120.

- <sup>135</sup> A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4781 - 4783.
- <sup>136</sup> A. Igau, H. Grützmacher, A. Boceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463 - 6466.
- <sup>137</sup> H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 619.
- <sup>138</sup> G. Singh, H. Zimmer, *Organomet. Chem. Rev.* **1967**, 279.
- <sup>139</sup> W. Schnurr, M. Regitz, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43 b*, 1285 – 1292.
- <sup>140</sup> pers. Mitteilung Prof. Dr. D. Gudat.
- <sup>141</sup> J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 411 – 414.
- <sup>142</sup> K. Polborn, A. Schmidpeter, G. Märkl, A. Willhalm, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54 b*, 187 – 192.
- <sup>143</sup> A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in M. Regitz, O. J. Scherer (Herausg.): *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart **1990**, 258 - 286.
- <sup>144</sup> T. Baumgartner, P. Moors, M. Nieger, H. Hupfer, E. Niecke, *Organometallics* **2002**, *21*, 4919 - 4926.
- <sup>145</sup> W. Dahlmann, H. G. von Schnerig, *Naturwissenschaften* *59*, **1972**, 420.
- <sup>146</sup> W. Dahlmann, H. G. von Schnerig, *Naturwissenschaften* *60*, **1973**, 429.
- <sup>147</sup> W. Höhle, H. G. von Schnerig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *440*, 171 - 182.
- <sup>148</sup> M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520 - 539.
- <sup>149</sup> M. Baudler, U. M. Krause, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (siehe <sup>[140]</sup>)
- <sup>150</sup> M. Baudler, B. Kloth, U. M. Krause, J. Hahn, H.-D. Skrodzki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (siehe <sup>[140]</sup>)
- <sup>151</sup> R. Appel, F. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 620 - 621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 619 - 620.
- <sup>152</sup> M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 689 - 690.
- <sup>153</sup> H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3687 - 3690.
- <sup>154</sup> K. Toyota, M. Shibata, M. Yoshifuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2633 – 2638.
- <sup>155</sup> H. Severin, Dissertation Universität Bonn **1994**.
- <sup>156</sup> A. Dombrowski, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Commun.* **1996**, 1705 - 1706.
- <sup>157</sup> P. Jutzi, K.-H. Schwartzen, A. Mix, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 837 - 840.
- <sup>158</sup> A. Guinier, "X-Ray Diffraction", San Francisco, Feeman **1963**.
- <sup>159</sup> Y. Amemiya, J. Miyahara, "Imaging Plate Illuminates Many Fields", *Nature* **1988**, *336*, 89.

- 
- <sup>160</sup> BASREADER 2.26 und AIDA 2.2, Computerprogramme der Firma Raytest Isotopenmessgeräte GmbH **1999**.
- <sup>161</sup> OriginLab Corporation: OriginPro 6.1G, Northhampton, MA **1991-2000**.
- <sup>162</sup> K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parté, „A Computer Program for Calculating X-Ray and Neutron Powder Patterns“, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10, 73 - 74.
- <sup>163</sup> G. Meyer, J. Soose, „SOS-Programme zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen“, Staatsexamensarbeit Univ. Gießen **1980**.
- <sup>164</sup> A. P. Bruins, *J. Chromatogr. A* **1998**, 794, 345 - 357.
- <sup>165</sup> S. J. Gaskell, *J. Mass Spectrom.* **1997**, 32, 677 - 688.
- <sup>166</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus **1989**, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- <sup>167</sup> F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 119.
- <sup>168</sup> G. Schmitt, S. Ozman, *Chem.-Ztg.* **1976**, 100, 143.
- <sup>169</sup> P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 222.
- <sup>170</sup> F. H. Koehler, K. H. Doll, E. Fladerer, W. A. Geike, *Transition Met. Chem.* **1981**, 6, 126.

## **Dank**

Meinem hochgeschätzten Lehrer, Herrn Professor E. Niecke, möchte ich für die Stellung des interessanten Themas, die immer währende Bereitschaft zu anregenden und wertvollen Diskussionen, sowie die Betreuung danken.

Herrn Professor R. Glaum danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. M. Nieger möchte ich für die sorgfältige Durchführung der Kristallstrukturanalysen danken, sowie Herrn Dr. J. Schmedt auf der Günter für die Festkörper-NMR-Untersuchungen und für die Unterstützung bei deren Auswertung und der Diskussion der Ergebnisse. Ebenfalls sei Herrn Dr. Ch. Schalley für die Durchführung so mancher massenspektrometrischen Untersuchung gedankt und für das große Interesse an deren Ergebnissen. Herrn Dr. T. Droß danke ich für die Röntgenpulveranalyse und deren Simulation. Für die Thermische Analysen danke ich Herrn Dr. A. Kuczkowski, und für die theoretischen Berechnungen Herrn Dr. A. Rozhenko vom Arbeitskreis Prof. Dr. W. W. Schöllner.

Weiterhin möchte ich allen danken, die mich mit Rat und Tat bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben. Herrn Dr. J. Tirrè und Herrn Dr. K. Overländer danke ich für die Durchführung der massenspektroskopischen Untersuchungen und die gute Laboratmosphäre. Mein spezieller Dank geht an Frau B. Kenda, die als „zweite Frau im Bunde“ wesentlich zu dieser Arbeitsatmosphäre beigetragen hat.

Diese Arbeit wäre nicht entstanden ohne die Menschen, die dafür verantwortlich waren, dass das Arbeitsklima entspannt und menschlich war. Dafür möchte ich allen Kollegen danken.